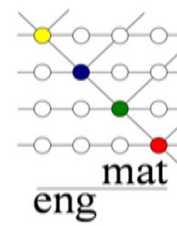




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Efeito das modificações superficiais do resíduo de concha de molusco nas propriedades térmicas e mecânicas do PP reciclado

OLÍVIA BEZERRA DE MACÊDO

João Pessoa – PB

2018

M141e Macedo, Olívia Bezerra de.

Efeito das modificações superficiais do resíduo de concha de molusco nas propriedades térmicas e mecânicas do PP reciclado / Olívia Bezerra de Macedo. - João Pessoa, 2018.

54 f. : il.

Orientação: Lucineide Balbino da Silva.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Polipropileno reciclado (PPrec). 2. Concha de Molusco Calcinada (CC). 3. Compósitos. 4. Óleo da Castanha do Caju (LCC). 5. Polietilenoglicol (PEG). I. da Silva, Lucineide Balbino. II. Título.

UFPB/BC

Olívia Bezerra de Macêdo

Efeito das modificações superficiais do resíduo de concha de molusco nas propriedades térmicas e mecânicas do PP reciclado

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dra. Lucineide Balbino da Silva

João Pessoa – PB

2018

Olivia Bezerra de Macêdo

**EFEITO DAS MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS DO RESÍDUO DE
CONCHA DE MOLUSCO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E
MECÂNICAS DO PP RECICLADO**

Data de defesa: 29 de Outubro de 2018.

Período: 2018.1

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:



Prof. Dra. Lucineide Balbino da Silva

DEMAT/CT/UFPB



Prof. Dra. Patrícia Maria Alves de Melo

Avaliadora Externa



Prof. Dra. Lizandra Fernanda Araújo Campos

DEMAT/CT/UFPB

Agradecimentos

Queria agradecer, primeiramente a Deus, por ter me capacitado para realização deste trabalho e conclusão desta graduação. Agradecer também aos meus pais por total apoio nos momentos de maior dificuldade, por todo cuidado, zelo e amor para comigo. Agradecer a todos os amigos em especial aos que fiz ao longo desta graduação, que contribuíram significativamente para tornar esta jornada menos árdua, em especial a Ananda, Gessyane, Ana Amélia, William's (rs), Allan Charles (Ceará), Matheus e tantos outros que me ajudaram a prosseguir e a não desistir. Quero agradecer também a todos os professores, por todos os conhecimentos e experiências compartilhadas, em especial a minha orientadora professora Lucineide Balbino, por todo o carinho, compreensão, ajuda, ensinamentos e puxões de orelhas ao longo de toda a iniciação científica. Agradecer também a Patrícia Melo, por toda a ajuda, ensinamentos, paciência e disponibilidade. Não poderiam também deixar de agradecer a todos os técnicos que sempre se disponibilizaram para a realização dos processamentos e caracterizações que precisaram ser realizadas, em especial a André Rômulo por toda disponibilidade e ensinamentos. Agradecer também a Igor Aranha, por toda paciência, compreensão, suporte emocional ao longo de toda a graduação.

A vocês, toda a minha gratidão!

Deus vos abençoe!

Resumo

Os polímeros termoplásticos devido a sua grande versatilidade podem servir de matéria-prima para inúmeras funcionalidades dentro da indústria. Uma das vantagens das utilizações desses polímeros está no fato de serem recicláveis, ou seja, podem ser reutilizados por várias vezes. A reciclagem, além de ser ecologicamente correta, gera renda para os catadores e pessoas que trabalham diretamente com a reciclagem de produtos plásticos. A reutilização dos plásticos levou ao desenvolvimento de pesquisas de compósitos com matriz de termoplásticos reciclados utilizando reforços naturais, dentre esses reforços têm-se as conchas de moluscos (CM), as quais são ricas em Carbonato de Cálcio (CaCO_3), equanto quando calcinadas (CC) têm-se o Óxido de Cálcio (CaO). Como se faz necessário que as partículas de CC tenham não só uma boa distribuição, mas também uma dispersão adequada na matriz termoplástica, se utiliza dispersantes que podem ser naturais ou sintéticos. Neste trabalho, utilizou-se o polipropileno reciclado (PPrec) como matriz para o desenvolvimento de um compósito particulado com 20% em peso de conchas de moluscos calcinadas, utilizando como dispersante natural o Óleo da Castanha do Caju (LCC) e como dispersante sintético o Polietileno glicol 1000. O PPrec puro e os compósitos de PPrec com as CC tratadas com o LCC (PPrec/CC/LCC) e com o PEG (PPrec/CC/PEG), juntamente com o compósito de PPrec apenas com as CC (PPrec/CC) foram misturados utilizando o reômetro de torque Haake. Por meio da análise térmica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) observou-se que não se tratava apenas do PPrec, mas, de uma blenda polimérica do PPrec com um Polietileno de Alta Densidade reciclado (PEAD), formando a blenda (PPrec/PEAD). Comprovou-se também a partir do ensaio termogravimétrico que já havia cargas na blenda de (PPrec/PEAD), em torno de 9%. A Medida do índice de Fluidez (MFI) também indicou haver carga nessa blenda, uma vez que o valor foi baixo em torno de 8,19g/10 min. Pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) observou-se a presença de aglomerados e vazios no compósito de PPrec/CC/PEG, enquanto para o PPrec/CC/LCC as partículas das CC não estavam bem aderidas a matriz polimérica. Esses aspectos morfológicos serviram como base para justificar o não melhoramento das propriedades mecânicas sob tração, flexão e impacto para estes compósitos. No entanto, para o PPrec/CC o valor para a resistência ao impacto foi 42% maior do que a apresentada pela matriz polimérica. Portanto, o tratamento de calcinação das conchas foi o mais adequado para a produção de compósitos com o PPrec.

Palavras Chaves: Polipropileno (PP), Concha de Molusco Calcinada (CC), Compósitos, Óleo da Castanha do Caju (LCC), Polietileno glicol (PEG).

Abstract

Thermoplastic polymers due to their great versatility can serve as raw material for numerous functionalities within the industry. One of the advantages of the uses is in the fact that they are recyclable, that is, they can be reused several times. Recycling, besides being ecologically correct, generates income for the collectors and people who work directly with the recycling of plastic products. The reuse of the plastics led to the development of researches of composites with recycled thermoplastics matrix using natural reinforcements, such as molluscan shells (CM) which are rich in Calcium Carbonate (CaCO_3) while calcined shell (CC) are rich in Calcium Oxide (CaO). Since it is necessary for the CC particles to have not only a good distribution but also a suitable dispersion in the thermoplastic matrix, dispersants which may be natural or synthetic are used. In this work, the recycled polypropylene (PPrec) was used as a matrix for the development of a particulate composite with 20% by weight of CC, and CC modified with cashew nut oil (LCC) as natural dispersant and Polyethylene glycol (PEG) as synthetic dispersant to produce PPrec/CC, PPrec/CC/LCC and PPrec/CC/PEG, respectively. All samples were mixed using the Haake torque rheometer. The thermal analysis of Differential Scanning Calorimetry (DSC) showed that PPrec was not only a pure polymer but was also mixed with recycled High Density Polyethylene (HDPE), forming the PPrec / HDPE blend. It was also verified from the thermogravimetric assay that showed there were already inorganic particles in the PPrec / HDPE blend, around 9%. The melt flow index (MFI) also indicated that there were particles into this blend, since that its value was low around 8.19 g/10min. Scanning Electron Microscopy (SEM) showed the presence of agglomerates and voids in the PPrec/CC/PEG composite, while in the PPrec/CC/LCC composites the particles were not well adhered to the polymer matrix. These morphological aspects served as a basis to justify the non-improvement of tensile, flexural and impact mechanical properties for these composites. However, for PPrec/CC the value for the impact strength was 42% higher than that presented by the polymer matrix. Therefore, the calcination treatment of the CM particles was the most suitable for the production of PPrec composites.

Key words: Polypropylene (PP), Calcined Mollusc Shell (CC), Composites, Cashew Nut Oil (LCC), Polyethylene Glycol (PEG).

Lista de Figuras

Figura 1. Símbolos de identificação dos materiais plásticos segundo a norma ABNT – NBR 13230, 1994.....	16
Figura 2. Etapas do processo de reciclagem mecânica	18
Figura 3. Modelo esquemático da separação de polímeros na indústria pela diferença de densidade...19	
Figura 4. (a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da Estrutura do <i>Limnopena fortunei</i> (Mexilhão Dourado) a 50 μm . (b) MEV da Estrutura lamelar de uma face fraturada de concha Mexilhão Dourado a 2 μm	25
Figura 5. Principais constituintes do óleo da castanha do caju (LCC)	27
Figura 6. Componentes do LCC, Caju, castanha do caju, que é o precursor do LCC.....	27
Figura 7. Estrutura química do polímero Polietilenoglicol (PEG).....	29
Figura 8. Curvas de DSC a partir do segundo aquecimento para as amostras de PPreç, PPreç/CC, PPreç/CC/LCC e PPreç/CC/PEG.....	36
Figura 9. Curvas da Análise termogravimétrica das amostras de PPreç, PPreç/CC, PPreç/CC/LCC e PPreç/CC/PEG.....	38
Figura 10. Imagens obtidas a partir do MEV para as amostras de (a) PPreç, (b) PPreç/CC, (c) PPreç/CC/LCC e (d) PPreç/CC/PEG.....	42
Figura 11. Curvas obtidas a partir do ensaio de tração para as amostras de PPreç, PPreç/CC, PPreç/CC/LCC e PPreç/CC/PEG	44
Figura 12. Curvas obtidas a partir do ensaio de flexão para as amostras de PPreç, PPreç/CC, PPreç/CC/LCC e PPreç/CC/PEG.....	44

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais tipos de cargas inorgânicas e orgânicas utilizadas em polímeros.....	24
Tabela 2. Temperatura de Fusão T_m (°C), Entalpia de Fusão ΔH_m (J/g) e o Grau de Cristalinidade (% X_c) calculadas a partir do segundo aquecimento para as amostras de PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CC/PEG.....	37
Tabela 3. Perda de massa a partir da análise termogravimétrica das amostras de PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CCPEG e Temperatura inicial e máxima da degradação térmica a partir da termogravimetria derivada (DTG).....	39
Tabela 4. Medida do índice de Fluidiez (MFI) para as amostras de PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC, PPre/CC/PEG.....	40
Tabela 5. Relação entre o MFI e os processos de transformação.....	41
Tabela 6. Dados das propriedades mecânicas sob tração do PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CC/PEG.....	45
Tabela 7. Dados da Tensão de ruptura (σ_r), e Módulo de Elasticidade (E) obtido a partir do ensaio de flexão para as amostras de PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CC/PEG.....	45
Tabela 8. Resistência ao Impacto (RI) das amostras de PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CC/PEG.....	46

Sumário

Agradecimentos	V
Resumo	VI
Abstract	VII
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tabelas	IX
1. Introdução	12
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Objetivos Gerais	14
1.1.2 Objetivos Específicos	15
2. Fundamentação Teórica	15
2.1 Importância da Reciclagem dos materiais poliméricos.....	15
2.2 Técnicas de Reciclagem dos Materiais Poliméricos.....	17
2.2.1 Reciclagem Primária.....	17
2.2.2 Reciclagem Secundária.....	18
2.2.2.1 Separação ou Seleção	19
2.2.2.2 Moagem.....	19
2.2.2.3 Lavagem.....	20
2.2.2.4 Secagem.....	20
2.2.2.5 Aglutinação.....	20
2.2.2.6 Transformação.....	21
2.2.3 Reciclagem Terciária.....	21
2.2.4 Reciclagem Quaternária.....	21
2.3 Compósitos.....	21
2.3.1 Compósitos poliméricos.....	22
2.4 Cargas.....	23
2.5 Conchas de Molusco como Cargas Reforçantes.....	24
2.6 Dispersantes.....	26
2.7 Óleo da Castanha do Caju	26
2.8 Polietilenoglicol.....	28
3. Metodologia.....	28
3.1 Materiais.....	29
3.2 Métodos.....	29

3.2.1 Conchas de Moluscos.....	29
3.2.2 Tratamento superficial das conchas de molusco com o Líquido da Castanha do Caju....	30
3.2.3 Tratamento superficial da concha de molusco com o Polietilenoglicol.....	30
3.3 Processamento.....	30
3.3.1 Reômetro de torque Haake.....	30
3.3.2 Injeção.....	31
3.4 Caracterizações Mecânicas.....	32
3.4.1 Ensaio de Tração.....	32
3.4.2 Ensaio de Flexão.....	32
3.4.3 Resistência ao Impacto.....	33
3.5 Caracterizações Térmicas.....	34
3.5.1 Termogravimetria (TG).....	34
3.5.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	34
3.5.3 Medida do Índice de Fluidiez	34
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
4. Resultados e Discussões	35
4.1 Ensaios Térmicos	35
4.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura	35
4.1.2 Análise Termogravimétrica	37
4.1.3 Medida do Índice de Fluidiez	40
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4.3 Ensaios Mecânicos	43
4.3.1 Tração e Flexão	43
4.3.2 Ensaio de resistência ao Impacto	46
5. Conclusões	47
6. Referências	48

1. Introdução

Os termoplásticos, como o polipropileno (PP) são uma classe de polímeros que tem como característica, amolecer (e eventualmente se liquefazer) quando aquecidos, e endurecem quando são resfriados, processos estes que são totalmente reversíveis e que podem ser repetidos (CALLISTER, 2018). Com a ampla aplicabilidade dos termoplásticos em diversos setores industriais, e como os polímeros vêm substituindo muitos materiais caros e mais pesados, logo, a sua percentagem nos lixões tem um crescimento contínuo (FORLIN e FARIA, 2002). Isso faz com que surja uma grande problemática no descarte inadequado das embalagens plásticas. Porque, como os materiais poliméricos não se decompõem facilmente, a deposição destes resíduos constitui um sério problema ambiental, levando a poluição do solo e da água. Além disso, também representa perigo aos animais marinhos quando descartado nos rios ou mares. Assim, a reciclagem de plásticos ou a compra de plásticos reciclados contribui com o meio ambiente, pois, este material deixa de ir para os aterros sanitários ou para a natureza e passa a ser reutilizado em uma nova aplicação (MORAES et al, 2010).

O grande interesse no reaproveitamento desses polímeros tem levado ao desenvolvimento de diferentes técnicas de reciclagem de plásticos. Dentre as técnicas está a reciclagem primária onde a matéria-prima é de uma fonte confiável, no caso, resíduos coletados de uma própria indústria de plástico. O resultado desse tipo de reciclagem é que o produto final reciclado possui propriedades semelhantes ao produto virgem. Há também a reciclagem secundária onde a matéria prima é de resíduos sólidos urbanos gerando assim, um material reciclado com propriedades finais inferiores ao da resina virgem. Já na reciclagem terciária o processo utilizado para reciclar os plásticos terá por base a despolimerização, ou seja, levar as macromoléculas à cisão de suas cadeias, resultando em moléculas menores. Esse processo de reciclagem se assemelhará ao processo de reciclagem química. Tem-se também a reciclagem quaternária que se assemelha com a reciclagem energética, em que o processo de reciclagem terá por base a combustão, para o aproveitamento energético (BONELLI et al, 2005; ZANIN e MANCINI, 2005).

No entanto, dentre todas as técnicas de reciclagem citadas, a técnica de reciclagem mecânica desenvolveu-se bem nas últimas décadas, devido à capacidade de recolocar no mercado consumidor grande quantidade do material plástico reciclado. Essa demanda só é possível devido a utilização de equipamentos e processos semelhantes ao da indústria de

plásticos. Assim, a reciclagem mecânica torna-se responsável pela grande reciclagem industrial primária existente. Então, na reciclagem mecânica o plástico passa pela etapa de seleção ou separação, mas uma pré-seleção pode ser feita pelos próprios consumidores através de um descarte seletivo. Além disso, a seleção pode ser realizada por profissionais, como catadores e funcionários de triagem, sendo essa etapa de fundamental importância para que se obtenha um material reciclado mais homogêneo em termos de aparência final. Após a seleção, os resíduos dos materiais a serem reciclados passam por uma moagem, para que eles possam se reduzir em tamanho, os tornados apropriados para as etapas subsequentes (SPINACÉ e PAOLI 2005; ZANIN e MANCINI, 2005).

Após os processos de moagem e lavagem, o objetivo dessa técnica é exatamente separar os plásticos de outros materiais que facilmente se fixam a eles, para que se tenha assim, um material livre de impurezas. Se essa lavagem for com produtos químicos então se faz necessário o enxague para remover esses produtos. Após serem lavados, os resíduos são secos para eliminar a água que tenha aderido à sua superfície. Completando esses processos, a próxima etapa é a aglutinação que resulta em produtos com espessura fina. A finalidade da aglutinação é aumentar a densidade dos resíduos advindos da moagem, para permitir que no processo posterior, que é o de transformação, os resíduos passem sem problemas nos funis alimentadores dos equipamentos de transformação. O processo de transformação, que é a última etapa do processo de reciclagem mecânica, segue o mesmo procedimento que se aplica no processamento de polímeros como: extrusão, injeção, rotomoldagem e etc. Dentre esses procedimentos a extrusão pode ser classificada como a mais importante para a reciclagem (SPINACÉ e PAOLI, 2005; ZANIN e MANCINI, 2005; NETO et al., 2015;).

Assim, o reaproveitamento dos materiais plásticos, a partir das técnicas de reciclagem com diversas aplicações práticas, tem despertado o interesse do uso de polímeros reciclado para a obtenção de compósitos. Por definição, os materiais compósitos se tratam da combinação de dois ou mais materiais distintos, insolúveis entre si, formando um material com propriedades melhores do que às dos materiais isoladamente. O aparecimento dos compósitos levou a obtenção de materiais capazes de corresponder às necessidades requisitadas pelas novas tecnologias. Para a produção de materiais compósitos, os reforços naturais têm sido cada vez mais utilizados como reforçadores para polímeros termoplásticos reciclados como o PP. Isto se deve ao baixo custo da matéria-prima, facilidade de processo e pelas boas propriedades mecânicas conferidas ao compósito. Além disso, o desenvolvimento de compósitos de polímeros sintéticos com reforços naturais contribui para a redução da poluição ambiental, bem como para a criação de novos empregos e também para a utilização

de recursos naturais disponíveis (SPINACÉ e PAOLI, 2005; ZANIN MANCINI, 2005; CALLISTER, 2018).

Dentre os reforços naturais as conchas de moluscos têm sido utilizadas devido à rica presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) em torno de 52,72% (FULGÊNCIO et al., 2018). Além também da facilidade de obtenção de vários tamanhos de partículas específicos das conchas de moluscos por moagem, aliada a sua constituição formada por carbonato de cálcio, a torna viável como carga de enchimento para polímeros termoplásticos, com consequente adequação para diversas aplicações. A partir dessa perspectiva, combinar os resíduos da concha com polímeros reciclados, se torna uma pesquisa de interesse, devido ao baixo custo de produção e aos benefícios ambientais almejados (BEZERRA et al., 2011; FULGÊNCIO et al., 2018).

A facilidade de processamento para tamanhos específicos de partículas das conchas e sua adequação para diversas aplicações têm contribuído com a sua utilização como carga para vários tipos de polímeros. Assim como também, as propriedades físicas da concha possibilitam o uso do carbonato de cálcio encontrado nas mesmas como carga mineral para os polímeros termoplásticos, sendo os reciclados de grande interesse, que além do baixo custo, melhoram algumas das suas propriedades mecânicas, resistência térmica e resistência ao impacto do polímero (BURAKOWSKI e REZENDE, 2001).

O interesse por uma interface reforço/matriz forte se faz para aumentar a integridade dos compósitos. Além disso, por meio de uma interface forte ocorre a transferência da carga eficientemente da matriz para o reforço resultando em um compósito mais resistente. Sendo assim, o uso de diferentes tratamentos superficiais no reforço se faz necessário com o propósito de aumentar a atividade superficial e, consequentemente melhorar a transferência de tensões através dos compósitos. Para isso, as conchas de moluscos foram calcinadas e tratadas superficialmente com o óleo da castanha de caju (LCC) e com o polietileno glicol (PEG). No caso do LCC, trata-se de um líquido rico em fontes de lipídeos fenólicos de origem natural, que favorece a sua utilização como um agente dispersante. O intuito do uso do LCC é para se obter uma melhor dispersão e distribuição das partículas de CC na matriz e um produto final com melhores propriedades (MOREIRA, 1998; BURAKOWSKI e REZENDE, 2001; MAZZETTO et al., 2009).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

Avaliar os efeitos das modificações superficiais da concha de molusco, com a calcinação e tratamentos com os dispersantes natural de LCC e o sintético de PEG, nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos com polipropileno reciclado (PPrec).

1.1.2 Objetivos Específicos

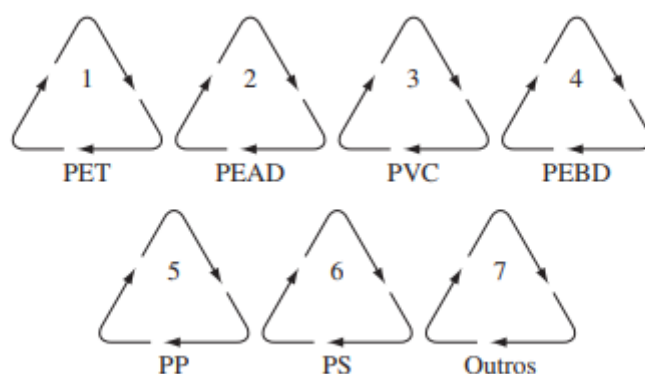
→ Preparar compósitos de Polipropileno reciclado com 20% do pó do resíduo da concha de molusco calcinado e modificado superficialmente com Óleo da Castanha de Caju (LCC) e Polietileno glicol (PEG) utilizados como agentes dispersantes. Avaliar as propriedades da matriz pura e dos compósitos: a) a partir dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e de Termogravimetria (TG); b) a partir da fluidez por meio da Medida do índice de Fluidez (MFI); c) avaliar a morfologia pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); d) avaliar as propriedades mecânicas a partir dos ensaios de Tração, Flexão, Impacto.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Importância da Reciclagem dos materiais poliméricos

Neste último século grande parte das mudanças tecnológicas realizadas pelo homem se deve ao surgimento dos polímeros como material alternativo. Assim, borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas revolucionaram o desenvolvimento dos setores automotivos, eletroeletrônicos, têxteis, de embalagens, da medicina, etc (HAGE, 1998). Isso se deve as propriedades intrínsecas dos materiais poliméricos como: leveza, baixo custo, facilidade de processamento, boa estabilidade química e durabilidade. A durabilidade que é uma das qualidades dos materiais poliméricos é também uma das causadoras da grande problemática gerada por essa classe de materiais, visto que, essa propriedade acompanha um sério problema que está presente no nosso cotidiano: a enorme quantidade de lixo produzido nas comunidades sociais, principalmente nos grandes centros urbanos. Esses resíduos sólidos, constituído em grande parte por produtos industrializados produzidos com polímeros sintéticos, pode permanecer por mais de uma centena de anos para se decompor, resultando em problemas ambientais que podem ser desastrosos para a humanidade (COUTINHO et al., 2004).

Foi introduzido então, um sistema de código de identificação de resinas em 1988 pela Sociedade das Indústrias de Plásticos – Society of Plastics Industry, Inc. (SPI); para que os códigos de identificação facilitassem a recuperação dos recipientes plásticos descartados com o resíduo sólido urbano, uma vez que auxiliam sua separação e posterior reciclagem e revalorização. Assim, o sistema de códigos do SPI foi desenvolvido para atender as necessidades dos recicladores e, ao mesmo tempo, forneceu aos fabricantes um sistema consistente e uniforme que passou a ser aplicado em todo o território americano (COLTRO et al., 2008). O sistema de código de identificação de resinas do SPI serviu como base para a norma da ABNT NBR 13230 (1994) – “Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos”, onde os símbolos de identificação dos materiais plásticos são apresentados na Figura 1 (ABNT – NBR 13230, 1994).



1-Politereftalano de etileno; 2-Polietileno de Alta Densidade; 3-Policloreto de Vinila; 4-Polietileno de Baixa Densidade; 5- Polipropileno; 6- Poliestireno; 7- Outros Polímeros.

Figura 1. Símbolos de identificação dos materiais plásticos segundo a norma ABNT – NBR 13230, 1994.

Dentre a diversidade de polímeros que são classificados como termofixos, termoplásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO, 2002), os polímeros termoplásticos são os mais amplamente utilizados. Isso se dá pelo fato dos termoplásticos amolecerem quando são aquecidos, e endurecerem quando são resfriados e esses processos são totalmente reversíveis e que podem ser repetidos. Portanto, são recicláveis. Além do que, são polímeros de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento, etc.(CANEVAROLO, 2002; CALLISTER, 2018). Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles, ou seja, o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o Poliestireno (PS), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o PET o

poli(tereftalato de etileno) representam cerca de 90% do consumo nacional (SPINACÉ e PAOLI, 2005):

A reciclagem permite refazer o ciclo, permite trazer de volta, à origem, sob a forma de matérias-primas, aqueles materiais que não se degradam facilmente e que podem ser reprocessados, mantendo suas características básicas (VALLE, 1995). Dessa forma, a reciclagem de plásticos tornou-se uma opção em curto prazo para minimizar o impacto ambiental desses materiais no meio ambiente. Além do que, o processo de reciclagem de plásticos passou a ser fonte de renda; onde o PE e o PP são os polímeros reciclados por um maior número de empresas recicladoras, e cerca da metade destas empresas reciclam de 20 até 50 t/mês. Mas, para reduzir o descarte dos polímeros reciclados é conveniente que estes sejam utilizados em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, plasticultura, indústria automobilística e eletroeletrônica, etc. (SPINACÉ e PAOLI, 2005).

2.2 Técnicas de Reciclagem dos Materiais Poliméricos

Para que os polímeros possam ser submetidos eficientemente às técnicas de reciclagem, eles necessitam de atividade de pré-reciclagem, principalmente os plásticos que são oriundos do descarte de resíduos sólidos. E essa pré-reciclagem vai ser a separação desses resíduos plásticos pelos seus descartadores de forma correta, facilitando assim, para os catadores/recicladores o reaproveitamento dos polímeros descartados. Isso porque cada tipo de reciclagem de polímeros vai se destinar a um determinado grupo, classe ou mesmo características do polímero. Desse modo, as principais técnicas de reciclagem dos materiais poliméricos se dividem em: reciclagem mecânica (Primária e Secundária), reciclagem química (terciária) e reciclagem energética (quaternária).

2.2.1 Reciclagem Primária

A reciclagem primária é caracterizada por ser a reciclagem que vai se dar a partir do reaproveitamento de peças defeituosas, aparas, rebarbas das linhas de produção da própria indústria. Os materiais reciclados adequam-se ao processo, preservando as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos polímeros originais. Isto significa a conversão dos resíduos poliméricos industriais em produtos, com características equivalentes àsquelas dos produtos

originais, os quais são produzidos com polímeros virgens. Desse modo, na reciclagem primária a matéria-prima é de uma fonte confiável (ZANIN e MANCINI D, 2009; NETO et al., 2015).

2.2.2 Reciclagem Secundária

A reciclagem secundária ou reciclagem mecânica é a mais utilizada na reciclagem de termoplásticos. Sendo caracterizada pelo fato da matéria prima ser proveniente de resíduos sólidos urbanos. Como consequência é gerado um material reciclado com propriedades finais inferiores ao da resina virgem. As propriedades mecânicas de um polímero reciclado vão ser inferiores a aquelas do virgem porque as suas propriedades vão sendo modificadas durante o reprocessamento. Isto porque a resina reciclada passou por um novo ciclo de aquecimento, facilitando a sua degradação térmica. A reciclagem mecânica desenvolveu-se bem nas últimas décadas, pelo fato de colocar novamente no mercado consumidor uma enorme quantidade de material plástico reciclado. As etapas que compreendem o processo de reciclagem mecânica estão representadas de acordo com a Figura 2 (SPINACÉ e PAOLI, 2005; ZANIN e MANCINI D, 2009; NETO et al., 2015).

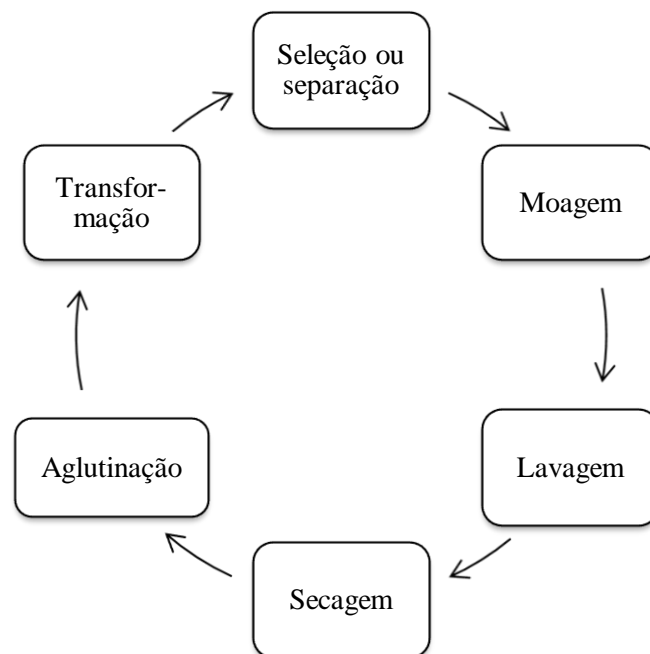


Figura 2. Etapas do processo de reciclagem mecânica.

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

2.2.2.1 Separação ou seleção

A seleção é uma das principais etapas no processo da reciclagem mecânica para os materiais poliméricos. Exatamente nessa etapa é onde haverá a separação dos polímeros a serem reciclados, de acordo com as respectivas identificações das suas composições, garantindo homogeneidade no polímero reciclado. Haverá também a separação de qualquer material que não seja polimérico, ou seja, contaminantes como vidros, papéis, metais etc. Essa etapa de seleção poderá ser realizada pelos próprios descartadores através da etapa denominada de pré-reciclagem. As empresas que trabalham com a reciclagem de plásticos, geralmente fazem a separação dos polímeros pela diferença de densidade entre eles de acordo com a Figura 3 (ALMEIDA, 2015).

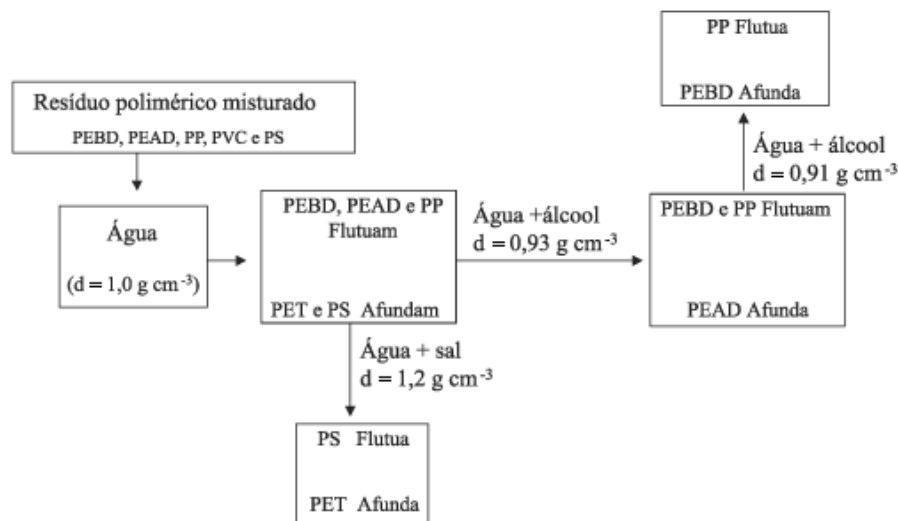


Figura 3. Modelo esquemático da separação de polímeros na indústria pela diferença de densidade.

Fonte: SPINACÉ e PAOLI, 2005.

2.2.2.2 Moagem

Após a seleção, os resíduos dos materiais a serem reciclados passam por uma moagem. Essa tem por objetivo reduzir os tamanhos dos plásticos a serem submetidos ao processo de reciclagem. Após a obtenção do tamanho apropriado, as subsequentes etapas do processo correspondem à extrusão e a moldagem por injeção. A moagem é importante para que o polímero obtenha dimensões uniformes, e consequentemente uma fusão e propriedades

uniformes também. Deste modo, agregando valor ao produto reciclado final (ZANIN e MANCINI D, 2009).

2.2.2.3 Lavagem

Nessa etapa, se realiza a lavagem do plástico para que se possa retirar qualquer sujeira que a ele possa estar aderida. Essa lavagem pode ser realizada utilizando apenas água, ou água com detergente. Nesse último caso é necessário realizar o enxague no material plástico, para que não ocorra nenhuma degradação do polímero, por exemplo por hidrólise. Também pode ser realizada a lavagem química, neste caso são utilizados produtos químicos como, por exemplo, a soda cáustica para a remoção de colas e afins (ALMEIDA, 2015).

2.2.2.4 Secagem

Nessa etapa o material polimérico é seco para que se possa retirar da sua superfície a água ou qualquer outro líquido utilizado no processo de lavagem do mesmo. A secagem do material plástico torna-se importante, porque muitos dos termoplásticos que passam pela etapa de lavagem podem sofrer degradação por hidrólise, como por exemplo, o PET. E nesse caso, se a lavagem for realizada com detergentes, o mesmo pode agir como catalizador e acelerar o processo de degradação do polímero. Por esse motivo, se necessário à retirada da umidade dos plásticos. A secagem pode ser feita por processo mecânico e/ou térmico (SPINACÉ e PAOLI, 2005).

2.2.2.5 Aglutinação

O processo de aglutinação na reciclagem objetiva aumentar a densidade dos resíduos plásticos advindos do processo de moagem. Desta forma, permitindo que no processo posterior, que é o de transformação, os resíduos passem sem problemas nos funis alimentadores dos equipamentos de transformação. Além disso, também tem por finalidade pré-aquecer o material, assim, o plástico vai ser inserido em um aglutinador, para que se possa reduzir o volume do mesmo. Nessa etapa de aglutinação podem ser incorporados aditivos, tais como cargas, pigmentos e lubrificantes ao polímero reciclado de acordo com sua reutilização (CROZATTI, 1996; FERREIRA).

2.2.2.6 Transformação

O processo de transformação, que é a última etapa do processo de reciclagem mecânica, será todo o procedimento que se aplique no processamento de polímeros como: extrusão, injeção, rotomoldagem e etc. Dentre esses procedimentos a extrusão pode ser classificada como a mais importante para a reciclagem de polímeros. Isto porque, é a partir desse processo que se obtém a homogeneização e a dispersão dos pigmentos, cargas e aditivos. Assim como também, é a partir da extrusão que vai se obter os pellets (grãos plásticos) do polímero reciclado (ZANIN e MANCINI, 2009; SILVA, 2014).

2.2.3 Reciclagem Terciária

Nessa técnica de reciclagem o processo utilizado para reciclar os materiais plásticos terá como base a despolimerização, ou seja, tem como finalidade produzir subprodutos. Nesse processo o polímero é submetido a reações químicas, obtendo assim, o rompimento das ligações químicas entre os átomos que formam as cadeias, formando oligômeros ou retornando à condição inicial de monômeros. A reciclagem terciária é conhecida também como reciclagem química (ZANIN e MANCINI, 2009; CERQUEIRA, 2010).

2.2.4 Reciclagem Quaternária

A reciclagem quaternária também chamada de reciclagem energética será um processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada. Nesse processo há inclusive mistura de plásticos e borrachas, visto que, o objetivo principal do processo é o reaproveitamento energético contido nesses resíduos através da combustão dos mesmos (SPINACÉ e PAOLI, 2005; ALMEIDA, 2015).

2.3 Compósitos

Os materiais compósitos são caracterizados como sendo a combinação de dois ou mais materiais diferentes, que são insolúveis entre si, que formam um material com propriedades melhores do que às dos materiais isoladamente. Assim, os compósitos possuem uma fase contínua e outra descontínua, onde a fase contínua é denominada matriz e será

responsável pela transferência de esforços para a fase descontínua que é denominada de reforço (PAOLI, 2008). Dentre os materiais que podem ser constituídos como matriz tem-se os materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos.

2.3.1 Compósitos poliméricos

Mesmo a reciclagem de termoplásticos ser de suma importância para o meio ambiente, além de gerar renda para cooperativas que trabalham diretamente com a coleta e a reciclagem dos mesmos; os plásticos reciclados são considerados materiais de segunda classe, ao contrário do que ocorre com outras classes de materiais, por exemplo, os metais como o aço ou o alumínio, que são reciclados e não têm suas propriedades alteradas. Nesse sentido, faz-se necessário buscar soluções alternativas para melhorar as propriedades dos plásticos reciclados e adequar essas propriedades a uma determinada aplicação. A adição de cargas ao polímero reciclado na etapa de aglutinação no processo de reciclagem dará origem a um novo tipo de material, que são os chamados compósitos polimérico (BONELLI, 2005; COSTA 2007; ALMEIDA, 2015).

As matrizes poliméricas são usadas na maior diversidade de aplicações dos compósitos, assim como em maior quantidade, como consequência de suas propriedades à temperatura ambiente, da facilidade de fabricação e do seu custo. Além do que, com o reaproveitamento dos materiais plásticos, a partir das técnicas de reciclagem com diversas aplicações práticas, a utilização dos plásticos reciclados tem despertado o interesse do seu uso para a obtenção de materiais compósitos. As matrizes poliméricas podem ser: Termorrígidas ou termoplásticas e elastoméricas. Por exemplo, as matrizes poliméricas termorrígidas podem ser à base de Epóxi, Fenólica, poliéster etc. Dentre as matrizes termorrígidas, as resinas epóxi têm maior custo, mas apresentam propriedades mecânicas e resistências ao calor e umidade ligeiramente superiores em relação às resinas poliéster, e ambas são de fácil processamento. São denominadas termorrígidas porque depois que amolecem com o aquecimento, sofrem o processo de cura, no qual se tem uma transformação química irreversível, com a formação de ligações cruzadas, tornando esse polímero rígido. Posteriores aquecimentos não os amolecem mais, tornando-se infusível e insolúvel. E isso faz com que as matrizes termorrígidas não possam ser recicladas (CANEVAROLO, 2002; FLAMÍNIO e PARDINI, 2006).

As matrizes poliméricas termoplásticas possuem a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão; e quando se solidificar, novas

aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo; o tonando reciclável. Principais polímeros utilizados como matrizes termoplásticas: polipropileno (PP) polietileno (PE), poliestireno (PS), etc. Por esses motivos, as matrizes termorrígidas vêm sendo cada vez mais substituídas pelas matrizes termoplásticas, devido a diversas vantagens tais como: alta produtividade, maior facilidade de se produzir componentes de formatos complexos, boa resistência ao impacto. Partindo para o âmbito ambiental, as matrizes termoplásticas podem ser recicladas tornando-se cada vez mais importantes (CANEVAROLO, 2002; NOGUEIRA, 2005).

Em se tratando da reciclagem de polímeros é importante elucidar a geração de renda para cooperativas que trabalham diretamente com a coleta e a reciclagem dos mesmos. No entanto, mesmo que a reciclagem de termoplásticos seja de suma importância para o meio ambiente, os plásticos reciclados são considerados materiais de segunda classe quando comparados com os metais. Isto se deve ao fato das propriedades dos metais reciclados, tais como o aço ou o alumínio, não serem alteradas com a reciclagem dos mesmos. Nesse sentido, a preparação de compósitos com polímeros reciclados constitui um meio de buscar soluções alternativas para melhorar as propriedades dos plásticos reciclados e adequá-las a uma determinada aplicação (BONELLI, 2005; COSTA, 2007; ALMEIDA, 2015).

2.4 Cargas

As cargas adicionadas durante o processo de reciclagem dos materiais plásticos são utilizadas para modificar as propriedades dos materiais plásticos, como a resistência mecânica, a rigidez etc. (ALMEIDA, 2015). As cargas (fillers) podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir custos e/ou alterar suas propriedades físicas (RABELLO, 2000). Desse modo, as cargas podem ser classificadas de acordo com a sua capacidade de reforço como: ativas ou reforçantes; e inerte ou de enchimento.

As cargas utilizadas como reforço são responsáveis pelo aumento da resistência a esforços mecânicos, sendo considerada como um componente estrutural. As cargas minerais podem ser: carbonato de cálcio, argilas, sílicas, mica, talco, alumina e dióxido de titânio. E as cargas não minerais incluem negro de fumo, esferas e fibras de vidro e vários materiais orgânicos, tais como fibras vegetais que também podem ser usadas. As principais cargas utilizadas em polímeros podem ser vistas na Tabela 1 (RABELLO, 2000; PAOLI, 2008).

Tabela 1. Principais tipos de cargas inorgânicas e orgânicas utilizadas em polímeros.

Tipo	Percentual do consumo (%)
Inorgânicas	
Carbonatos	51,3
Fibra de vidro	13,6
Asbesto	9,0
Argilas	3,2
Talco	2,8
Outros	9,5
Orgânicas	
Negro de fumo	1,2
Fibras orgânicas sintéticas	0,1
Outros	4,2

Fonte: CANEVAROLO, 2002.

Dentre as cargas inertes ou de enchimento a mais utilizada é o Carbonato de Cálcio (CaCO_3). Estas cargas usadas com o principal objetivo de reduzir custos, também podem alterar as propriedades finais do material polimérico reciclado. As cargas também podem ser classificadas como: carga fibrosa que são aquelas que possuem elevada razão de aspecto (relação entre a maior e a menor dimensão de um corpo = L/D); e carga não fibrosa ou particulada que podem ser na forma de escamas ou partículas (ALMEIDA, 2015).

2.5 Conchas de Molusco como Cargas Reforçantes

Diferentes materiais podem ser utilizados como cargas reforçantes para os materiais compósitos como já mencionado. No entanto, a utilização de reforços naturais tem sido cada vez mais utilizada como reforçadores para polímeros termoplásticos reciclados como o PP. Isto se devido ao baixo custo da matéria-prima, abundância na natureza, facilidade de processo e pela capacidade de conferir ao compósito, propriedades mecânicas satisfatórias. Além disso, o desenvolvimento de compósitos de polímeros sintéticos reciclados com reforços naturais contribui ainda mais para a redução dos impactos ambientais ocasionados pelos plásticos no meio ambiente, quando esse é descartado inadequadamente (COSTA, 2007; VENTURA, 2009). Dentre os reforçadores naturais, as conchas de molusco têm sido utilizadas devido a sua ampla quantidade no meio ambiente e também por possuir

em sua estrutura uma grande quantidade de Carbonato de Cálcio (CaCO_3) em torno de 98% nas formas calcita e aragonita (BEZERRA, 2011), e de Óxido de Cálcio (CaO) em torno de 53,8% (MELO, 2018).

Os moluscos desenvolvem exoesqueleto rígido em forma de concha para se proteger de predadores no ambiente em que vivem e também para suportarem a pressão hídrica do meio aquático. Assim, as conchas são formadas pela deposição contínua do nácar que é uma substância dura e brilhante composta de camadas de conchiolina, uma escleroproteína complexa formada de queratina, colágeno e elastina secretada pelo molusco. Essa fase é intercalada por camadas de calcita ou aragonita, que proporcionam alta dureza e rigidez à concha. Além disso, a concha proporciona um mecanismo de defesa contra parasitas ao próprio molusco que se desenvolve a partir da superfície interna da concha, de modo a manter a área lisa e livre de corpos estranhos, como grãos de areia (SILVA et al., 2010). A concha de molusco, bem como sua estrutura lamelar, pode ser observada de acordo com a Figura 5.

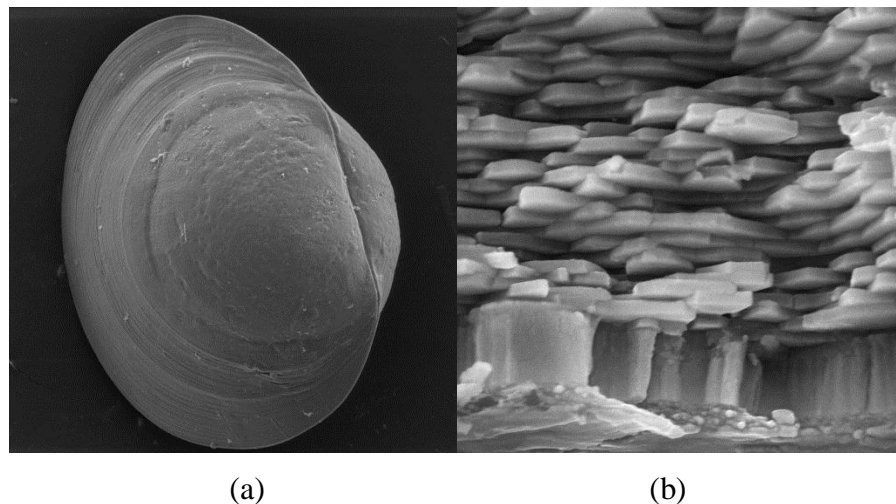


Figura 4. (a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da Estrutura do *Limnopena fortunei* (Mexilhão Dourado) a 50 μm . (b) MEV da Estrutura lamelar de uma face fraturada de concha Mexilhão Dourado a 2 μm .

Fonte: MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Disponível em:

<<http://www.cbeih.org/mev.html>>. Acesso em outubro de 2018.

O CaCO_3 possui diferentes polimorfos, podendo ser divididos em polimorfos cristalinos anidros: Calcita, Aragonita e Vaterita; e os polimorfos metaestáveis: Carbonato de

Cálcio amorfo, Carbonato de Cálcio monohidratado e Carbonato de Cálcio hexahidratado, sendo o CaCO_3 amorfo a fase menos estável (FRANCISCO e TEIXEIRA, 2008). Assim, as conchas de molusco, entram como reforçadores para compósitos de termoplásticos reciclados com a possibilidade de modificá-lo, e o tornar com propriedades competitivas para o mercado consumidor.

2.6 Dispersantes

O interesse por uma interface reforço/matriz forte é para aumentar a integridade dos compósitos e transferir a carga eficientemente ao reforço, através da matriz. Deste modo, se tem como resultado um compósito mais resistente, fazendo-se com que o uso de diferentes tratamentos superficiais no reforço seja realizado com o propósito de aumentar a atividade superficial e, conseqüentemente melhorar a transferência de tensões em compósitos (BURAKOWSKI, 2001). Assim, dentro dos diversos parâmetros que vão influenciar as propriedades finais dos materiais compósitos, a dispersão das partículas, para um compósito particulado, sem dúvidas, será um dos fatores mais preponderantes. A capacidade de se ter uma dispersão homogênea das partículas na matriz é uma condição fundamental para se alcançar propriedades mecânicas satisfatória no compósito final. Isso porque, caso não haja uma correta dispersão, poderá ocorrer o aparecimento de pontos de fragilização do compósito, onde esses pontos atuaram como concentradores de tensão, podendo levar o compósito a falhas (ALMEIDA, 2015).

Nos compósitos polímeros no qual são utilizadas cargas reforçantes, a atração intermolecular entre as partículas da carga geralmente são muito fraca. Como as cargas possuem uma tendência natural para a formação de agregados, por isso, se faz necessária uma dispersão carga/matriz para que se tenham distribuição homogênea e conseqüentemente propriedades mecânicas homogêneas também. Logo, no processamento de compósitos particulados há a necessidade de empregar máquinas que tenham alto poder de mistura para facilitar a dispersão das cargas. Um exemplo, são as extrusoras de dupla rosca. Assim, os agentes dispersantes vão ser utilizados com o objetivo de diminuir as interações entre as partículas, para que se possa então diminuir a aglomeração entre eles e promover assim a sua dispersão (MURPHY, 2001; DEARMITT e ROTHON, 2011; ALMEIDA, 2015).

2.7 Líquido da Castanha do Caju

O óleo da castanha do caju (LCC) é um líquido viscoso, vesicante, castanho escuro, com temperatura de fulgor de 122, 33°C, temperatura de combustão de 143°C e constituído quase que completamente por compostos fenólicos: um derivado do ácido salicílico (o ácido anacárdico), dois derivados do resorsinol (o cardol e o 2-metil-cardol) e um monofenol (o cardanol) como pode ser visto de acordo com a figura 5. (MOREIRA, 1998; MAZZETTO et al., 2009) (RODRIGUES et al., 2012).

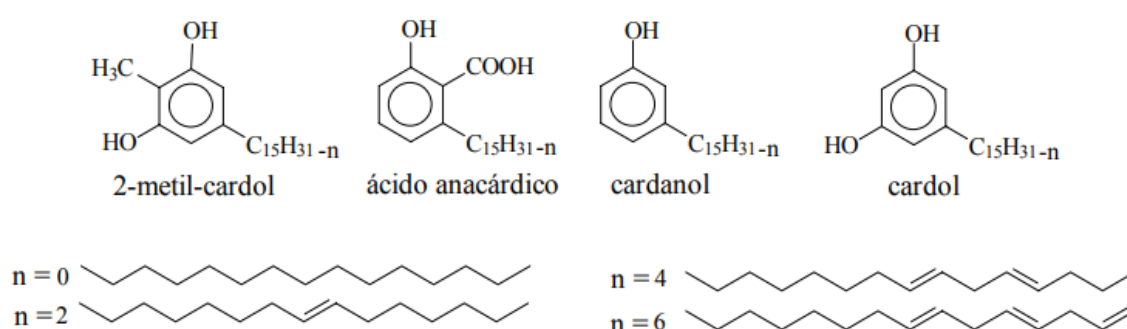


Figura 5. Principais constituintes do óleo da castanha do caju (LCC).

Fonte: MOREIRA, 1998.

No Brasil, principalmente nas regiões costeiras do nordeste brasileiro, é onde mais se encontraram cajueiros e por consequência a castanha do caju, que é o precursor do LCC, um subproduto da castanha do caju; como pode ser observado na figura 6.

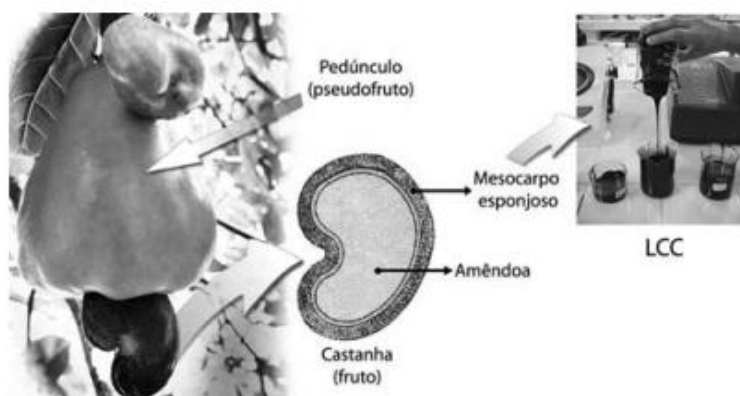


Figura 6. Componentes do LCC, Caju, castanha do caju, que é o precursor do LCC.

Fonte: MAZZETTO et al., 2009.

O LCC pode ser obtido por diferentes processos como: extração a frio (prensas), extração por solvente e processo térmico-mecânico (COSTA et al., 2000; MAZZETTO et al., 2009). Devido à abundância do precursor LCC, a castanha do caju, o LCC têm se tornado cada vez mais competitivo para ser utilizado em diversas aplicações. Dentre as suas principais aplicações pode-se citar na indústria de produção de derivados poliméricos e resinas, considerando seu potencial como possível substituto aos derivados do petróleo; na produção de biocompósitos, resinas termorrígidas do cardanol (componente do LCC). Além disso, também vêm sendo investigadas às suas propriedades de superfície, biossorção, biodegradabilidade, propriedades dielétricas (permissividade, perda dielétrica e condutividade elétrica), mecânicas etc. (MAZZETTO et al., 2009).

Pelo fato do LCC ser ecologicamente correto, oriundo de fontes renováveis; ser biodegradável e ter uma estrutura com compostos fenólicos alquil substituídos, faz com que o mesmo configure-se como uma matéria-prima versátil para uma série de transformações químicas. Isso se deve à natureza dualística dos seus lipídeos fenólicos constituintes: caráter aromático, associado à existência de diversos grupos funcionais no anel aromático e presença de múltiplas insaturações na cadeia acíclica. Isto faz com que acredite-se que o LCC possa atuar como agente dispersante natural, modificando superficialmente o polímero de modo a se obter uma melhor dispersão e distribuição reforço/matriz, tendo por consequência um produto compósito com melhores propriedades. Essa expectativa é porque a modificação superficial no polímero poderá resultar em uma interação eficiente entre matriz/reforço, supondo-se assim um ganho em propriedades mecânicas (MAZZETTO et al., 2009; CAVALCANTE, 2014).

2.8 Polietileno glicol

O polietileno glicol (PEG) é um polímero formado pela reação do óxido de etileno e da água sob pressão na presença de um catalisador. Possuem uma toxicidade bastante baixa, por serem quimicamente inertes, são estáveis, mas, são higroscópicos. A higroscopicidade vai ser ocasionada, principalmente ao aumento relativo do número de hidroxilas terminais e são essas propriedades que fazem o PEG ser empregado em cosméticos e como carga em produtos farmacêuticos, por ser expelido pelo corpo sem ser metabolizado (DEIBLE et al., 1998; BRADY, 2017).

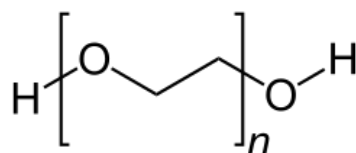


Figura 7. Estrutura química do polímero Polietileno glicol (PEG)

O PEG é classificado de acordo com a sua massa molar, desse modo, suas propriedades se modificam de acordo com o tipo de PEG, ou seja, de acordo com sua massa molar. Dentre as propriedades variantes, se encontra a temperatura de fusão, que no caso, de acordo com Ficha de dados de Segurança ROTH, para o Polietileno glicol 1000. Para o PEG de baixa massa molecular a temperatura de fusão varia de 35 a 40°C. O PEG já tem sido incorporado sobre a superfície dos biomateriais por enxertia; para tratamento da superfície, para melhorar a biocompatibilidade e estabilidade. No caso dos materiais compósitos, a utilização do PEG gera a expectativa de se ter uma melhorada da adesão reforço/matriz, resultando em um melhoramento da interação entre os componentes; bem como atuar como um dispersante sintético para compósitos particulados, visto que, o PEG já é utilizado como dispersante em pastas de dentes ou base para cremes DEIBLE et al., 1998; SÁ et al., 2016; BRADY, 2017).

3. Metodologia

3.1 Materiais

Para este trabalho foi utilizado o polipropileno reciclado (PPrec) que foi gentilmente doado pela Plastex Indústria e Comércio de Materiais Plásticos, localizada na Cidade de João Pessoa, na forma de material granulado. As conchas de molusco foram doadas pelo prof. Dr. Ulisses Targino do IFPB. O Líquido da Castanha de Caju (LCC) foi adquirido da USIBRAS S.A (Mossoró-RN). O Polietilenoglicol foi fornecido pela Oxiteno S.A(São Paulo – SP), com massa molar de 1000 g/mol.

3.2 Métodos

3.2.1 Conchas de Moluscos

As conchas de molusco foram lavadas com água e secas ao sol durante 24 horas. Depois de secas, as conchas passaram por um processo de calcinação, em um forno tipo mufla, a uma temperatura de 500°C por um período de tempo de 12 horas. Após a calcinação, as conchas foram moídas no moinho triturador centrífugo, por 2 horas. A classificação granulométrica foi feita após a moagem em uma peneira de 325 mesh da ABNT obtendo uma granulometria de 44 µm. Esse procedimento está de acordo com o proposto por (MELO, 2018).

3.2.2 Tratamento superficial das conchas de molusco com o Líquido da Castanha do Caju

No tratamento superficial das conchas com o LCC, foram utilizados 4 ml do LCC, que foram diluídos manualmente em 1 ml de álcool por 2 minutos. Em seguida, foram adicionadas 10 gramas de concha na granulometria de 44 µm ao LCC diluído no álcool, onde por 20 minutos foi realizada a mistura manualmente. Após a mistura, o LCC com a concha foi colocado em uma estufa a 80°C por 24 horas para que o álcool pudesse ser evaporado, e a mistura ganhasse a consistência adequada. Esse procedimento está de acordo com o proposto por (MELO, 2018).

3.2.3 Tratamento superficial da concha de molusco com o Polietileno glicol

A preparação do PEG se deu da seguinte forma: O PEG foi adicionado a 50 ml de água destilada, onde foi diluído através de agitação magnética em um agitador magnético por 12 horas. Após as 12 horas, foi adicionada a mistura de PEG e água a concha de molusco com granulometria de 44 µm que também ficou sendo misturada no agitador magnético por 12 horas. Após a mistura da concha, com o PEG e água, o material foi colocado em uma estufa a uma temperatura de 80°C por 24 horas para a remoção da água. Esse procedimento está de acordo com o proposto por (MELO, 2018).

3.3 Processamento

3.3.1 Reômetro de torque Haake

No misturador interno PolyLab OS da Haake foi realizado a mistura do PPre com 20% em peso da concha calcinada (CC) e também com a CC tratada superficialmente com o

LCC (CCO) e com o PEG (CCPEG) para a obtenção dos compósitos. As condições da mistura no haake foram: Temperatura de 190°C e velocidade de 60 rpm, durante 10 min. A massa total de PPre e de CC foi de 50 gramas. Os cálculos realizados para a obtenção da quantidade em gramas do PPre e da concha de molusco a serem utilizadas no haake, foram realizados a partir da equação 1 (FLAMÍNIO e PARDINI, 2006):

$$\rho_c = \rho_m V_m + \rho_r V_r \quad (1)$$

Onde:

ρ_c – Massa específica do compósito (g/cm³);

ρ_m – Massa específica da matriz (g/cm³);

V_m – Volume da matriz (cm³);

ρ_r – Massa específica do reforço (g/cm³);

V_r – Volume do reforço (cm³).

Assim, a partir da Equação 1, as formulações de PPre/CC, PPre/CCO e PPre/CCPEG foram preparadas adicionado-se 10 gramas de partículas da CC com e sem tratamento superficial e 40 gramas de PPre no Haake. Após o processamento do haake, o PPre puro e os compósitos foram moídos usando um moinho de facas para que se pudesse atingir uma granulometria suficiente para ser submetido aos subsequentes processamentos.

3.3.2 Injeção

Após a moagem no moinho de facas, os compósitos e o PPre foram submetidos à moldagem por injeção em uma injetora BATTENFELD modelo HM45/210 para que se obter os corpos de provas para a realização das posteriores caracterizações. Antes de serem injetados, os compósitos e o PPre foram previamente secos em uma estufa por 2 horas a 60°C. As condições de moldagem foram: pressão de injeção de 400 bar, pressão de recalque 500 bar, tempo de recalque 15 segundos; e tempo de resfriamento de 30 segundos. O perfil de temperatura utilizado foi de 170°C/180°C/190°C e a temperatura do molde foi mantida a 30°C.

3.4 Caracterizações Mecânicas

3.4.1 Ensaio de Tração

Foi utilizada uma máquina universal de ensaios modelo AG-X 10KN na realização do ensaio. As condições para o ensaio de tração foram de acordo com aquelas estabelecidas na norma ASTM D 638 – 14, com carga de 10 kN e velocidade de 50mm/min; as dimensões dos corpos de prova utilizadas estão em conformidade com a tabela 2. No ensaio também foram utilizados 5 corpos de prova para cada ensaio dos compósitos e do PPreç do tipo gravata cujas dimensões são : 80mm de comprimento, 10 mm de largura e 4 mm de espessura. Para a obtenção dos valores da tensão e da deformação obtidas no ensaio, foram utilizadas as seguintes equações em conformidade com a norma ASTM D 638, de acordo com as Equações 2 e 3 respectivamente.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Onde:

F = Força (N);

A = Área do corpo de prova da seção transversal (mm)².

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{\Delta l_0} \quad (3)$$

Onde:

Δl = Deslocamento até o final (mm);

Δl_0 = Deslocamento inicial (mm).

3.4.2 Ensaio de Flexão

Foi utilizada uma máquina universal de ensaios modelo AG-X 10KN. O ensaio de flexão em três pontos seguiu a norma ASTM D 790 – 03, utilizando uma distância entre os apoios (L) de 64 mm, com velocidade de 2 mm/min; as dimensões do corpo de prova utilizadas são: 80mm de comprimento, 10 mm de largura e 4 mm de espessura. O ensaio foi interrompido quando o corpo de prova rompeu ou atingiu deformação de 5% e foram

utilizados 5 corpos de prova para cada ensaio dos compósitos e do PPrec. Os cálculos para obtenção da curva tensão e deformação sob flexão foram calculados em conformidade com a norma ASTM D 790, de acordo com a Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\sigma = \frac{3.F.L}{2.b.d^2} \quad (4)$$

Onde:

F = Força (N);

L = Distância entre os apoios (mm);

b = Largura do corpo de prova (mm);

d = Espessura do corpo de prova (mm).

$$\varepsilon = \frac{6.D.d}{L^2} \quad (5)$$

Onde:

D = Deslocamento (mm);

d = Espessura do corpo de prova (mm);

L = Distância entre os apoios (mm).

3.4.3 Resistência ao Impacto

O ensaio de resistência ao impacto foi do tipo Izod com entalhe, utilizando cinco amostras para cada composição de acordo com a norma ASTM D 256, as medidas do corpo de prova foram: Comprimento de 65 mm, largura de 9,7 mm e espessura de 4,0 mm. O entalhe dos corpos de prova foi de 1,5 mm de profundidade. O martelo utilizado foi de 2,75 J. O corpo de prova foi posicionado na forma vertical em relação à base do equipamento, o entalhe é posicionado no lado no qual o martelo do pêndulo atingirá o corpo de prova. Modelo da máquina de impacto CEAST RESIL 5.5, a resistência ao impacto (RI) foi determinada em conformidade com a norma ASTM D 256 de acordo com a Equação 6.

$$RI = \frac{E_{cp} - E_{ar}}{esp} \quad (6)$$

Onde:

Ecp - Energia do corpo de prova (J);

Ear - Perda de energia do martelo devido à resistência do ar (J);

esp - Espessura do corpo de prova (mm).

3.5 Caracterizações Térmicas

3.5.1 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento modelo DTG-60H da Shimadzu sob fluxo de 50 ml/min do gás argônio e taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura de aquecimento foi 25°C até 900°C. As amostras utilizadas para os compósitos e o PPrec tinham 6 mg.

3.5.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi realizado em um DSC da SHIMADZU modelo DSC60. Para analisar a temperatura de fusão, temperatura de cristalização e percentual de cristalinidade. Os dados foram obtidos na segunda corrida de aquecimento realizada a 10°C/min, em uma varredura da temperatura de 30°C até 200°C. O peso da amostra foi de 6mg. O grau de cristalinidade (Xc) foi determinado usando a Equação 7 (CANEVAROLO, 2002).

$$Xc (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m(100\%)(1-\Phi)} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

ΔH_m - É a entalpia de fusão por unidade de massa do PPrec, calculada a partir da integração da área sob o pico de fusão da amostra;

$\Delta H_m (100\%)$ - É a entalpia por unidade de massa do PP 100% cristalino, $\Delta H_{fm100\%} = 209 \text{ J/g}$ (RICARDO et al., 2013);

Φ - É a concentração da concha, que no caso foi de 20%.

3.5.3 Medida do Índice de Fluidez

A medida do índice de fluidez (MFI) foi realizada em conformidade com a norma

ASTM D 1238. Os compósitos foram secos em uma estufa por 2 horas a 60°C antes da realização do ensaio. O ensaio foi realizado a uma temperatura de 210°C, com carga de 2,16 kg e tempo de espera para coletar as amostras foram de 15 segundos. O índice de fluidez foi calculado em conformidade com a norma ASTM D 1238 utilizando a equação 8.

$$MFI = \frac{g}{10 \text{ min}} \quad (8)$$

Onde:

g = Massa das amostras que foram coletadas em 15 segundos.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

O ensaio foi realizado em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Modelo LEO 1430. A amostra dos compósitos e do PPre passaram primeiramente por um recobrimento de ouro com corrente de 20 mA e uma tensão de 10 kV em um Sputter da Emitech, modelo K550X para que em seguida fosse realizada a análise no MEV.

4. Resultados e Discussões

4.1 Ensaios Térmicos

4.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química etc. (CANEVAROLO, 2002). A avaliação pelo DSC foi realizada a partir do segundo aquecimento, com a finalidade de eliminar a história térmica prévia das amostras.

A partir da análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi possível obter as seguintes curvas de acordo com a Figura 8 provenientes do segundo aquecimento para as amostras de PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CC/PEG. De acordo com a Figura 8, foi possível calcular a Temperatura de Fusão T_m (°C), Entalpia de

Fusão ΔH_m (J/g) e o Grau de Cristalinidade ($\%X_c$) para as amostras, cujos valores são mostrados na Tabela 2.

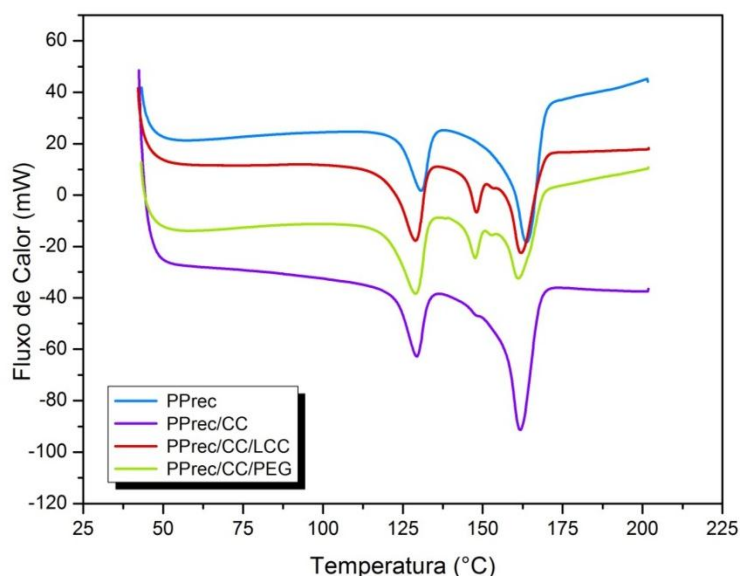


Figura 8. Curvas de DSC a partir do segundo aquecimento para as amostras de PPreC, PPreC/CC, PPreC/CC/LCC e PPreC/CC/PEG

Fonte: Dados da autora, 2018.

É possível observa na figura 8 que para todas as amostras há dois picos maiores de fusão. De acordo com os valores obtidos na tabela 2, o primeiro pico de 130,61 °C corresponde ao PPreC, o de 129,35 °C ao PPreC/CC; o de 128,05 °C ao PPreC/CC/LCC e o de 128,96 °C ao PPreC/CC/PEG. Este pico corresponde à temperatura de fusão de outro polímero, no caso o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), cuja temperatura de fusão (T_m) é de 135°C. Já o segundo pico de fusão com temperatura de 163,66 °C para o PPreC; 161,71 °C para o PPreC/CC; 161,74 °C para o PPreC/CC/LCC e 160,89°C para o PPreC/CC/PEG; corresponde a temperatura de fusão do Polipropileno que é de 160 °C (CANEVAROLO, 2002). A temperatura de fusão pode variar, de acordo com impurezas ou cargas adicionadas (CALLISTER, 2018). Ainda há a existência de um terceiro pico observado nas curvas de cada um dos compósitos em que a concha calcinada foi modificada com LCC e PEG. A ocorrência desses picos se deu em uma temperatura em torno de 147,31°C. Supõe-se que os dispersantes

alteraram a morfologia da formação dos cristais do PPre. Muito embora, a análise térmica por DSC tenha revelado que o polímero reciclado, usando nesse estudo, se trata de uma blenda de PPre/PEAD, a mesma passa a ser designada apenas por PPre em todo o texto desse trabalho de conclusão de curso.

Então, os surgimentos dos primeiros picos de fusão nas curvas de todas as amostras é um indicativo de que se trata de uma blenda de PPre/PEAD. Em se tratando do processo de reciclagem, mais especificamente na etapa de separação ou seleção, ocorreu que as resinas de PP e PEAD foram misturadas formando assim uma nova classe de materiais que são as blends poliméricas. As blends poliméricas são uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros e podem ser classificadas como: Miscíveis se houver a capacidade da mistura de polímeros de formar uma única fase em certas faixas de temperatura, pressão e composição; parcialmente miscíveis onde há uma solubilização parcial de um componente no outro e, conseqüentemente, formação de duas fases e imiscíveis. Esse último caso, se tem como exemplo a blenda de PP e PEAD, em que se têm uma morfologia com grandes domínios de cada componente e uma interface bem definida entre os domínios, incluindo suas respectivas temperaturas de fusão. Seria mais ou menos como uma mistura de dois líquidos imiscíveis (água e óleo, por exemplo) (PAOLI, 2008).

Portanto, o polipropileno (PP) e o polietileno (PEAD) são polímeros imiscíveis, que resultam em uma blenda com fraca adesão entre as fases, ou seja, não há um favorecimento da interação dos meros destes polímeros. Devido à imiscibilidade, as blends de (PP/PEAD) necessitam da adição de um agente compatibilizante para que se possa ter uma melhor adesão entre os constituintes (SOUZA e DEMARQUETTE, 2001).

Tabela 2. Temperatura de Fusão T_m ($^{\circ}\text{C}$), Entalpia de Fusão ΔH_m (J/g) e o Grau de Cristalinidade ($\%X_c$) calculadas a partir do segundo aquecimento para as amostras de PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CC/PEG.

Amostras	1º pico			2º pico			
	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	$X_c(\text{total})$ (%)
PPrec	130,61	16,41	7,85	163,66	38,85	18,59	26,44
PPrec/CC	129,35	11,4	6,81	161,71	32,96	19,71	26,52
PPrec/CC/LCC	128,05	18,16	10,86	161,74	13,88	8,30	19,16
PPrec/CC/PEG	128,96	18,67	11,17	160,89	15,32	9,16	20,33

Fonte: Dados da autora, 2018.

Com relação ao grau de cristalinidade o PPreC/CC foi o que manteve o grau de cristalinidade igual ao da blenda de PPreC/PEAD. Já a modificação da concha com os dispersantes causou redução na cristalinidade dessa blenda. Portanto, apenas a calcinação da concha, sem a utilização de nenhum dispersante, pode ter ocasionado menor perturbação na regularidade das cadeias poliméricas, justificando assim não ter alterado o grau de cristalinidade da blenda de PPreC/PEAD.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

A partir do ensaio térmico de termogravimetria (TG), obteve-se as seguintes curvas de acordo com a Figura 9 para as amostras de PPreC, PPreC/CC, PPreC/CC/LCC e PPreC/CC/PEG.

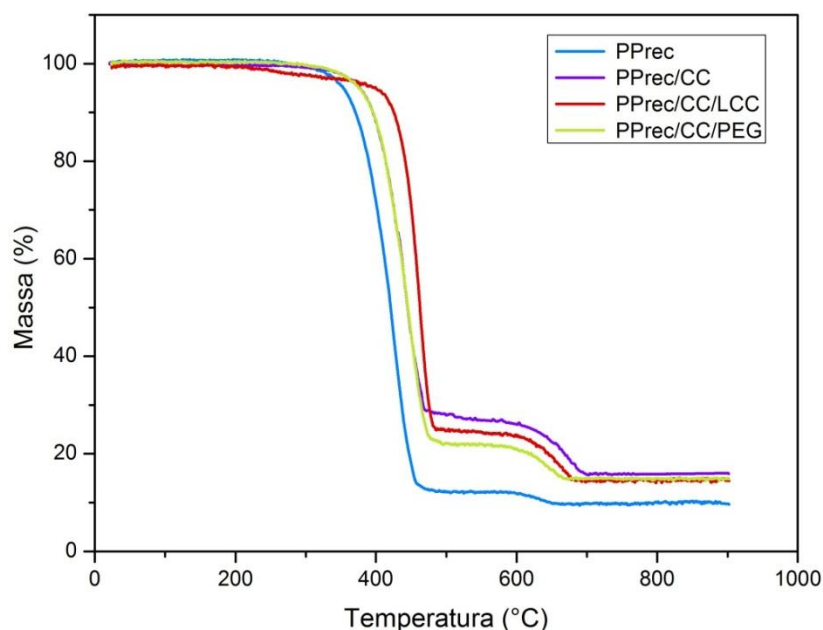


Figura 9. Curvas da Análise termogravimétrica das amostras de PPreC, PPreC/CC, PPreC/CC/LCC e PPreC/CC/PEG.

Fonte: Dados da autora, 2018.

Observa-se a partir da Figura 9, dois eventos bem definidos para todas as amostras analisadas pela TG. No caso, a amostra de PPreC e de todos os compósitos, contêm o PEAD reciclado, ou seja, a matriz polimérica é composta por uma blenda de PP/PEAD. A matriz

polimérica e os compósitos apresentaram dois eventos de degradação térmica. Para a blenda se observa que o primeiro evento ocorre em um intervalo de temperaturas de (305,87 – 471,63°C) com perda de massa de 87,78%, enquanto o segundo ocorre em um intervalo de temperatura de (574,91°C – 662,21°C) com perda de massa de 9,49 %, que é relativa a presença de carga inorgânica. Esse resultado indica que a matriz de PP/PEAD reciclada possui cargas inorgânicas em sua composição, remanescentes do processo de reciclagem mecânica, mais especificamente na etapa de separação e aglutinação. Para o compósito de PPreC/CC, o primeiro evento acontece em um intervalo de temperatura de (340,38°C – 474,06°C) com perda de massa de 71,47% e o segundo evento acontece em um intervalo de temperatura de (492,63 °C – 700,51 °C) com perda de massa de 15,85%. Para amostra de PPreC/CC/LCC, o primeiro evento ocorre em um intervalo de temperatura de (388,99°C – 490,10°C) com uma perda de massa de 75,1% e para o segundo intervalo sua ocorrência foi em uma faixa de temperatura de (506,14°C – 680,31°C) com perda de massa de 14,64%. Já para o PPreC/CC/PEG o intervalo do primeiro evento foi de (329,20°C – 490,10°C) com perda de massa de 77,52% e para o segundo evento foi de (493,83°C – 670,42°C) com perda de massa 16,17%. Vale salientar que essa perda de massa nos compósitos, no segundo evento, corresponde as cargas inorgânicas presentes na blenda e as cargas de concha presentes nos compósitos. Portanto, a partir das análises das perdas de massa do PPreC/CC, PPreC/CC/LCC e PPreC/CC/PEG foi possível observar que as faixas de temperaturas para o primeiro e segundo evento foram bastante próximos o que já era de se esperar, visto que, a quantidade de cargas inorgânicas adicionadas a essas amostras foram as mesmas. A partir das curvas de derivada da perda de massa (DTG) foi possível calcular as temperaturas de degradação inicial (T_{inic}) e de degradação máxima (T_{max}), cujos valores se encontram na Tabela 3. Pode-se observar que as adições tanto a concha calcinada como também das modificadas com os dispersantes resultaram em melhoria nas temperaturas de degradação inicial e máxima, com destaque para o compósito de PPreC/CC/LCC, com aumentos em relação ao PPreC nas T_{inic} e T_{max} de 18% e 7%, respectivamente.

Tabela 3. Perda de massa a partir da análise termogravimétrica das amostras de PPreC, PPreC/CC, PPreC/CC/LCC e PPreC/CCPEG e Temperatura inicial e máxima da degradação térmica a partir da termogravimetria derivada (DTG).

Amostras	Temperatura (°C) em uma perda de Massa de (20%)	Temperatura (°C) em uma perda de Massa de (50%)	Temperatura de início da degradação térmica (T_{inic}) (°C)	Temperatura máxima degradação térmica (T_{max}) (°C)
PPrec	388,99	421,07	345,25	427,88
PPrec/CC	414,27	443,92	356,91	441,97
PPrec/CC/LCC	443,92	462,39	409,12	458,02
PPrec/CC/PEG	411,84	443,92	363,52	446,35

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Fixando os valores de perda de massa em 20% e 50% de acordo com a tabela 3 é possível observar que para ambas as perdas, será necessário para a mesma porcentagem uma temperatura maior para degradar a amostra de PPrec/CC/LCC se comparado com as outras amostras. Pelo fato de o LCC apresentar uma longa cadeia carbônica (RODRIGUES et al., 2012), esse composto pode ter elevado à temperatura de degradação térmica do polímero reciclado.

4.1.3 Medida do Índice de Fluidez

A partir do ensaio térmico da medida do índice de fluidez, foi possível obter os seguintes resultados de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4. Medida do índice de Fluidez (MFI) para as amostras de PPrec, PPrec/CC, PPrec/CC/LCC, PPrec/CC/PEG.

Amostras	MFI (g/10min)
PPrec	8,19±0,001
PPrec/CC	8,03±0,004
PPrec/CC/LCC	4,52±0,008
PPrec/CC/PEG	6,02±0,006

Fonte: Dados da autora, 2018.

O índice de fluidez (MFI) é uma medida inversa da viscosidade, em que o polímero fundido é forçado a passar por uma matriz em condições pré-determinadas de temperatura, diâmetro da matriz, pressão, etc. A massa escoada em um tempo de 10 minutos é tomada como o MFI do material. Este experimento, portanto, fornece informações sobre a viscosidade da massa polimérica sob certa tensão de cisalhamento utilizada (RABELLO, 2000). Desse modo, é possível verificar que os tratamentos superficiais com o PEG e principalmente o LCC levaram a diminuição do índice de fluidez, podendo-se suspeitar que tanto o LCC quanto o PEG não promoveram a dispersão e adesão esperadas nesses compósitos. A medida do índice de fluidez do PPrec/CC foi apenas sutilmente diminuída em relação ao PPrec. Apesar de que a medida do índice de fluidez para o PPrec ficou abaixo daquele observado (COSTA et al., 2018) que utilizaram também um polipropileno reciclado comercial com MFI igual a 12 g/10 min. Isso mostra que por mais que um polímero venha de um processo de reciclagem, cada qual, pode ter seu processo diferenciado nas subseqüentes etapas do processo de reciclagem, com adições diferentes de aditivos. Além do que, o mesmo PP pode ter passado por o mesmo processo de reciclagem várias vezes. Assim, como observado na análise termogravimétrica, a blenda de PPrec/PEAD possui em sua composição em torno de 9,49% de teor de cargas inorgânicas. À medida que se adiciona cargas ao polímero, as suas propriedades são alteradas, por exemplo, suas características de fluxo, conforme verificada pelos valores do índice de fluidez das amostras na Tabela 4. A partir dos valores de MFI obtidos para as amostras pode-se estimar a capacidade de processamento das mesmas, mediante a classificação mostrada na Tabela 5.

Tabela 5. Relação entre o MFI e os processos de transformação.

Índice	Sopro	Extrusão de filmes	Termoformagem	Extrusão geral	Rotomoldagem	Injeção
< 3,5						
3,5 a 6						
6 a 42						
> 42						

Fonte: MFI – Índice de Fluidez. Disponível em: < <https://pt.linkedin.com/pulse/mfi-%C3%ADndice-de-fluidez-daniela-prates>> Acesso em: Agosto de 2018.

Portanto, as amostras de PPreC e PPreC/CC podem ser processados pela moldagem por injeção, por ter seus índices de fluidez maiores que 6 g/10 min. Já o PPreC/CC/LCC a partir do seu índice ele pode ser processado por termoformagem, extrusão, rotomoldagem e injeção, sem que haja prejuízo ao maquinário e nem ao compósito. Por fim, o compósito PPreC/CC/PEG fica no limite de ser moldado tanto por termoformagem, extrusão, rotomoldagem ou só apenas por injeção por ter seu índice de fluidez de 6,02 g/10 min.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Pela análise por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram possíveis obter as seguintes imagens de acordo com a figura 10.

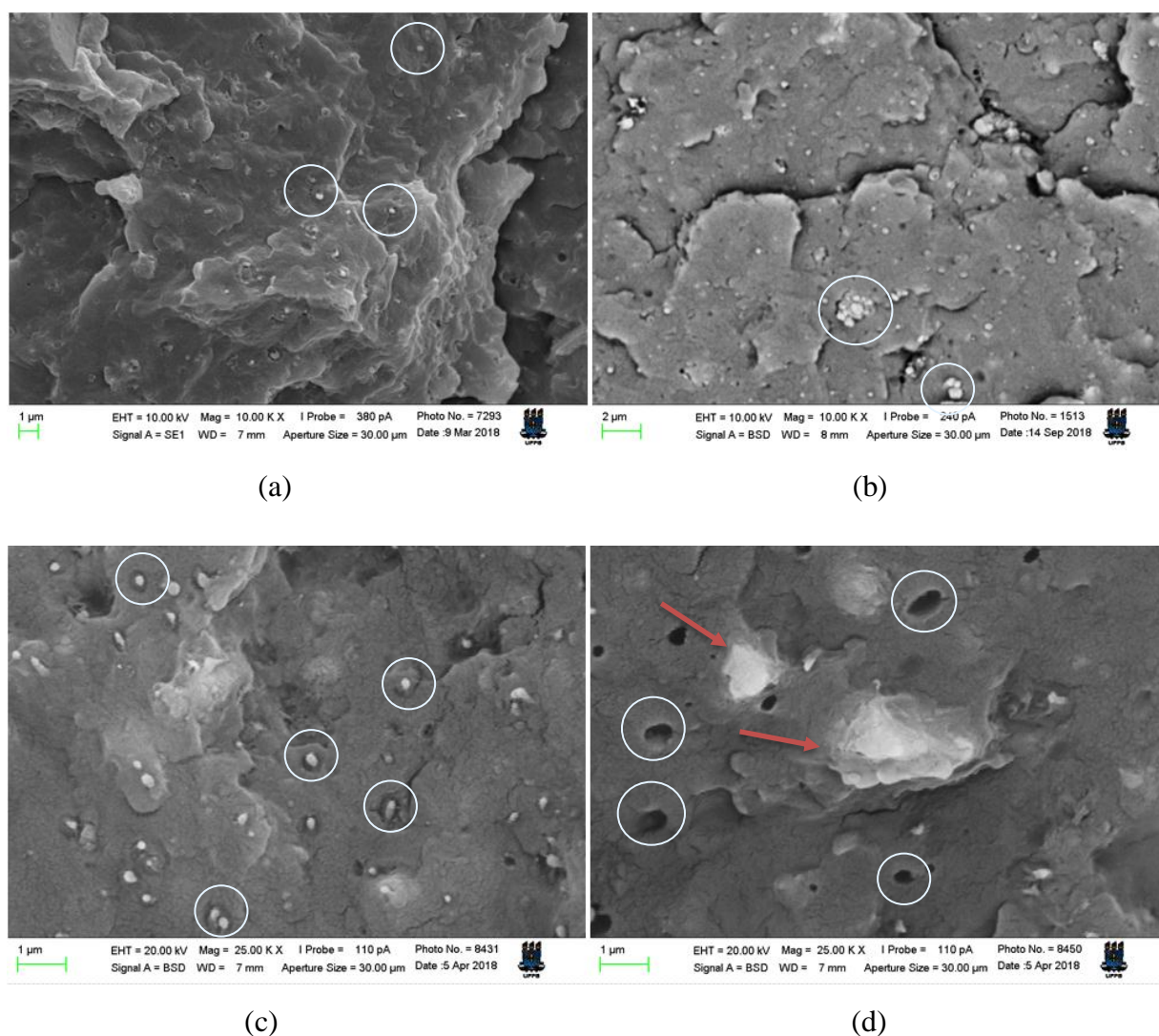


Figura 10. Imagens obtidas a partir do MEV para as amostras de (a) PPreC, (b) PPreC/CC, (c) PPreC/CC/LCC e (d) PPreC/CC/PEG

Fonte: Dados da autora, 2018.

É possível observar que, primeiramente, para o PPreC (a), ou blenda de PP/PEAD reciclada, foi possível confirmar o que já foi mostrado no ensaio térmico de TG, que há cargas inorgânicas que foram inseridas ao polímero no processo de reciclagem. Pode-se sugerir que essas cargas podem ter levado ao melhoramento das propriedades mecânicas sob tração e flexão do PP/PEAD reciclado, mesmo sem a adição de nenhum agente compatibilizante. Para o PPreC/CC (b), é possível observar que ocorreu dispersão e distribuição das cargas, mas há aglomerados das partículas de CC (veja na imagem a indicação por um círculo), que podem levar a redução das propriedades mecânicas. Já para a amostra de PPreC/CC/LCC (c) percebe-se uma boa dispersão das partículas, porém as partículas de CC aparecem não tão bem aderidas à matriz polimérica, o que pode levar ao comprometimento das propriedades mecânicas desse compósito. Isto porque quando o compósito for solicitado mecanicamente, a matriz para transferir parte da tensão aplicada às partículas, estas necessitam estar bem aderidas à matriz para poderem suportar uma fração da carga aplicada. Portanto, o grau de reforço ou de melhoria do comportamento mecânico dos compósitos depende de uma ligação forte na interface matriz/carga (CALLISTER, 2018). Para a amostra de PPreC/CC/PEG (d) pode-se observar uma grande quantidade de poros, de vários tamanhos, como também aglomerado de partículas da concha (indicação por uma seta). Portanto, supõe-se que as propriedades mecânicas desse compósito serão bastante comprometidas. O PEG possui uma temperatura de fusão de 35 a 40°C. No entanto, para o tratamento superficial das partículas de CC, se adotou realizar a secagem da concha misturada com o PEG em uma estufa a uma temperatura de 80°C por 24 horas de acordo com MELO, 2018. Além disso, o processamento do compósito foi realizado utilizando o misturador interno haake a 190°C durante 10 min possivelmente resultando na degradação do PEG. A partir da literatura (CANEVAROLO, 2002), sabe-se que quando o material polimérico atinge uma temperatura acima da temperatura de fusão, ocorre à degradação das cadeias poliméricas. De modo que as altas temperaturas fornecem energia para a quebra das ligações covalentes entre os átomos de carbono, que formam a cadeia principal. As cisões que ocorrem também nas cadeias poliméricas, as transformam em cadeias menores.

4.3 Ensaios Mecânicos

4.3.1 Tração e Flexão

A partir do ensaio de tração e flexão, foi possível obter as seguintes curvas de acordo com a Figura 11 e 12.

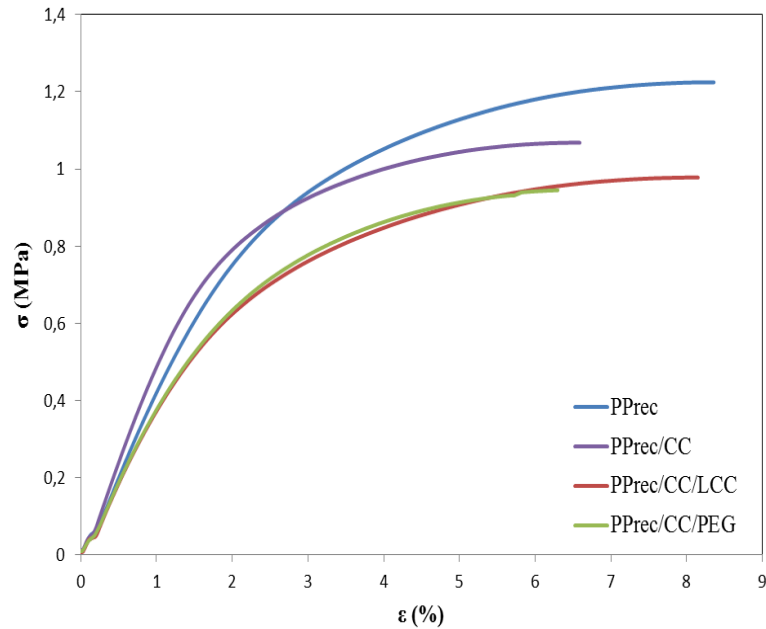


Figura 11. Curvas obtidas a partir do ensaio de tração para as amostras de PPreC, PPreC/CC, PPreC/CC/LCC e PPreC/CC/PEG.

Fonte: Dados da autora, 2018.

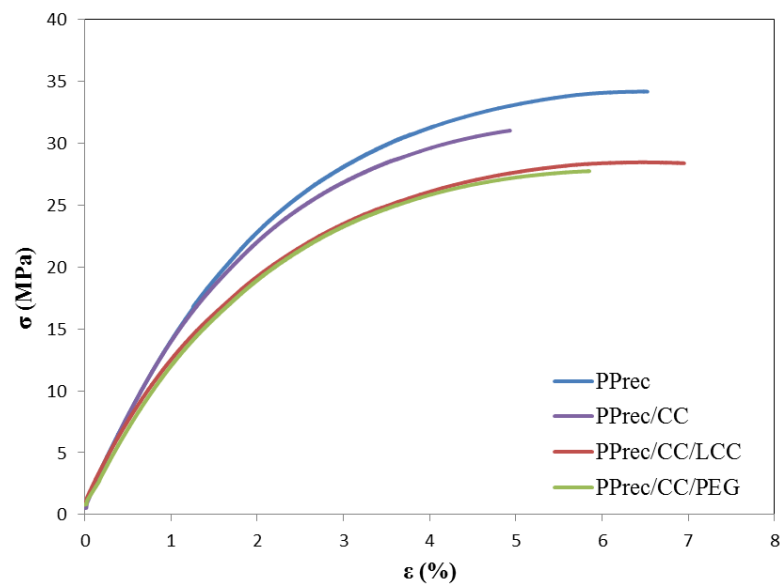


Figura 12. Curvas obtidas a partir do ensaio de flexão para as amostras de PPreC, PPreC/CC, PPreC/CC/LCC e PPreC/CC/PEG.

Fonte: Dados da autora, 2018.

Após a obtenção das curvas provenientes dos ensaios mecânicos de tração e flexão foi possível avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos. Na Tabela 6 são apresentados os valores sob sollicitação mecânica de tração para a tensão de escoamento (σ_e) e deformação de escoamento, o (ϵ_e), o módulo de Elasticidade (E) e a tensão de ruptura (σ_r) e deformação de ruptura (ϵ_r). Na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos sob flexão para a tensão de ruptura (σ_r), e o Módulo de Elasticidade (E).

Tabela 6. Dados das propriedades mecânicas sob tração do PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CC/PEG.

Amostras	σ_e (MPa)	ϵ_e (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
PPrec	1,0137±	2,81±	1,2172±	9,14±	40,965±
	0,0920	0,75	0,0166	0,31	5,9115
PPrec/CC	0,9258±	2,03±	0,9617±	14,50±	41,917±
	0,0164	0,30	0,0177	2,56	3,2097
PPrec/CC/LCC	0,7986±	2,65±	0,9497±	10,12±	31,225±
	0,0338	0,48	0,0135	0,38	3,4724
PPrec/CC/PEG	0,7461±	2,26±	0,9311±	6,94±	31,899±
	0,0818	0,42	0,0154	0,75	6,4970

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Tabela 7. Dados da Tensão de ruptura (σ_r), e Módulo de Elasticidade (E) obtido a partir do ensaio de flexão para as amostras de PPre, PPre/CC, PPre/CC/LCC e PPre/CC/PEG

Composições	σ_r (MPa)	E (MPa)
PPrec	33,4676±0,7565	1183,6±8,0252
PPrec/CC	31,3036±1,0313	1329,1±59,7173
PPrec/CC/LCC	28,1224±0,2638	1105,1±19,9301
PPrec/CC/PEG	26,4946±1,4204	1086,9±42,4968

Fonte: Dados da autora, 2018.

Conforme pode se observar nas Tabelas 6 e 7, os compósitos com a concha calcinada modificada com os dispersantes naturais (LCC) e sintético (PEG) apresentaram propriedades mecânicas inferiores ao PPre e ao PPre/CC. A partir desses resultados, pode-s

concluir que as modificações superficiais realizadas na concha calcinada com esses dispersantes não surtiram o efeito desejado tanto para as propriedades mecânicas sob tração, quanto para as propriedades mecânicas sob flexão. Para justificar os resultados a partir da modificação com o PEG, conforme já mencionado anteriormente, possivelmente ocorreu a degradação do mesmo devido as etapas de preparação da modificação superficial da concha e do processamento do compósito. Sendo assim, a degradação do PEG durante a secagem influenciou negativamente as propriedades mecânicas do compósito PPreC/CC/PEG.

Com relação ao comprometimento mecânico sob tração e flexão do compósito com a concha calcinada modificada com o LCC, a suspeita está na temperatura de inflamação de vapores e na de combustão desse dispersante natural, com valores iguais 122,33 e 143°C, respectivamente (RODRIGUES et al., 2012). O processamento do compósito ocorreu utilizando o misturador interno haake a uma temperatura de 190°C, durante 10min. Uma vez que a temperatura de processo foi acima dos valores de temperatura de inflamação de vapores e de combustão do LCC, então pode ter ocorrido a queima do LCC e até mesmo alguma alteração na sua estrutura química, o que pode ter prejudicado suas propriedades como dispersantes no compósito. Assim, suspeita-se que tanto o PEG, quanto o LCC tiveram suas propriedades de dispersão prejudicadas, levando ao não melhoramento das propriedades mecânicas sob tração e flexão desses compósitos. Ao se analisar o PPreC e o PPreC/CC observa-se que principalmente o módulo de elasticidade de ambos são bastante próximos. Isto se deve ao fato da blenda de PPreC/PEAD ter em sua composição cargas remanescente da reciclagem. Portanto, a presença dessas cargas pode ter sido suficiente para fazer com que o PPreC obtivesse melhor resposta ao comportamento mecânico sob tração e flexão se comparado com os compósitos.

4.3.2 Ensaio de resistência ao Impacto

A partir do ensaio mecânico de Impacto do tipo Izod, foi possível obter os seguintes resultados de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8. Resistência ao Impacto (RI) das amostras de PPreC, PPreC/CC, PPreC/CC/LCC e PPreC/CC/PEG.

Amostras	RI (J/m)
PPrec	25,60±0,2672
PPrec/CC	36,25±1,6881
PPrec/CC/LCC	26,23±0,2593
PPrec/CC/PEG	19,62±0,1797

Fonte: Dados da autora, 2018.

De acordo com a Tabela 8, é possível observar que o compósito com a concha calcinada tratada superficialmente com LCC praticamente não teve a resistência ao impacto alterada em relação ao PPrec. No entanto, o compósito com a concha modificada com o PEG apresentou um decréscimo em torno de 25% em relação ao PPrec. Assim como já observado nas propriedades sob tração e flexão, o dispersante sintético também não ocasionou melhoramento nas propriedades mecânicas sob tração e flexão do compósito PPrec/CC/PEG. Como já comentado anteriormente, esse comportamento pode ser explicado por uma possível degradação do PEG. Dentre as amostras, o PPrec/CC foi a que obteve a maior resistência ao impacto, indicando que o tratamento de calcinação realizado nas conchas de moluscos resultou em um acréscimo em torno de 42% na resistência ao impacto em relação a do PPrec. Assim, a partir dos resultados obtidos para impacto, o compósito PPrec/CC foi o que melhor absorveu e dissipou a energia que lhe foi imputado, obtendo-se assim uma maior resistência ao impacto. Em estudo de (QING-XINZHANG et al., 2004) eles produziram nanocompósitos de PP com 15% de nano partículas de CaCO_3 modificadas com, o polioxietileno nonilfenol (um modificador não iônico) e obtiveram um valor de 28 J/m. No trabalho atual, o compósito de PPrec com 20% de concha apenas calcinada (óxido de cálcio) apresentou valor de resistência ao impacto de 36,25 J/m, mostrando que a calcinação foi uma importante modificação para o reaproveitamento da concha de molusco como reforço para materiais poliméricos.

5. Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que o polímero polipropileno reciclado, utilizado para a formação dos compósitos poliméricos com 20 % em peso de conchas de

moluscos, na verdade, se trata de uma blenda polimérica de PP/PEAD comprovado pelo ensaio térmico de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Mesmo sem a compatibilização da blenda para melhorar a interação interfacial entre o PP e PEAD foi possível obter valores satisfatórios para as propriedades mecânicas, principalmente o ensaio de resistência mecânica. Pelo ensaio de Medida de Índice de fluidez, o PPre ou PP/PEAD reciclado obteve o maior índice de fluidez, mas, comprovou-se que se não se tratasse de uma blenda, mas sim apenas do PPre o valor do MFI seria maior. Pelo ensaio de Termogravimetria (TG) comprovou-se que o PPre (PP/PEAD reciclado) já possui cargas inorgânicas provenientes do processo de reciclagem mecânica. E por fim, através da análise morfológica foi possível comprovar que o PEG sofreu degradação térmica durante a sua preparação de forma que o PEG não é indicado para atuar como dispersante para compósitos particulados preparados via fusão e nem durante a modificação superficial das partículas a serem submetidas a temperatura de secagem superior a sua fusão. Com relação ao LCC, suas propriedades podem ter sido alteradas, devido a temperatura alta e ao tempo prolongado de processamento no misturador interno Haake, A calcinação da concha de molusco revelou ser um meio benéfico para produção de compósito de PPre com resistência ao impacto melhorada.

6. Referências

ALMEIDA, G. S., SOUZA, W. B., Engenharia dos Polímeros Tipos de Aditivos, Propriedades e Aplicações. 1. ed. – São Paulo: Érica, 2015.

Associação Brasileira de Norma Técnicas – ABNT. Projeto de revisão NBR 13230: simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 8p. (1994).

BEZERRA T. U et al., Production of Filler Aggregate from Waste of Bivalves Molluscs Shells. Journal of Civil Engineering and Architecture, Issn 1934-7359, USA, 2011. Volume 5: p. pp 363-367.

BONELLI C. M. C et al. Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, p. 256-260, 2005.

BONELLI, C. M. C. ET AL., Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, nº 4, p. 256-260, 2005.

BRADY J. et al., Polymer Properties and Characterization. Developing Solid Oral Dosage Forms (Second Edition) – Pharmaceutical Theory and Practice 2017, Pages 181-223.

BURAKOWSKI, M. C. Rezende - Modificação da Rugosidade de Fibras de Carbono por Método Químico para Aplicação em Compósitos Poliméricos, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, p. 51-57, 2001.

BURAKOWSKI. L., REZENDE M. C - Modificação da Rugosidade de Fibras de Carbono por Método Químico para Aplicação em Compósitos Poliméricos, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, p. 51-57, 2001.

CALLISTER Jr., William D.; RETHWISCH, David G. Ciências e Engenharia de Materiais - Uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2018.

CANEVAROLO Jr. S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CAVALCANTE R. A. L. et al., Efeito da Adição do Líquido da Castanha do Caju (Lcc) nas Propriedades Mecânicas da Borracha Natural. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil.

CERQUEIRA, Vicente. Reciclagem de Polímeros: Questões Sócio-ambientais em Relação ao Desenvolvimento de Produtos. 9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design, 2010.

COLTRO L. et al., Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correta. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 2, p. 119-125, 2008.

COSTA H. M. et al.; Efeito do Óleo de Semente de Uva Sobre o Polipropileno (PP) Reciclado. Parte I: Cinética de Degradação. The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC, Vol. 04 N. 01 (2018).

COSTA T.S.A. et al., Caracterização, por cromatografia em camada delgada, dos compostos fenólicos presentes em pedúnculos de caju. 2000.

COSTA, L. C. ET AL., Influência nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno virgem/reciclado com diferentes tipos de cargas reforçantes. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.

COUTINHO B. C et al., A Importância E As Vantagens Do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável). Holos, Ano 20, dezembro de 2004.

CROZATTI, J., Custeio ABC No Serviço de Reciclagem de Plásticos: Um Caso Prático. III Congresso Brasileiro de Gestão Estratégica de Custos – Curitiba, PR, Brasil, 6 a 9 de outubro de 1996.

DEARMITT C., ROTHON R. N., “Dispersants And Coupling Agents”, em Applied Plastics Engineering Handbook - Processing And Materials, M. Kutz, Ed. Waltham, EUA: Elsevier Inc., 2011.

DEIBLE, C. R et al., Molecular Barriers to Biomaterial Thrombosis by Modification of Surface Proteins with Polyethylene Glycol, Biomateríals, vol i 9, p. 1885-1893, 1998.

FERREIRA, C. A., Reutilização e Reciclagem de plásticos. Instituto Centro de Capacitação e Apoio ao Empreendedor. Minas Gerais. (Apostila)

Ficha de Dados de Segurança de acordo com o Regulamento (CE) nº 1907/2006 (REACH), alterado por 2015/830/EU. Polietilenoglicol 1000 ROTIPURAN® Ph.Eur. número do artigo: 0150 Versão: 1.0 pt. data de elaboração: 09.12.2015.

FLAMÍNIO L. N., PARDINI L.C., Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

FORLIN F. J., FARIA J. A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 1, p. 1-10, 2002.

FRANCISCO, A. C. A., TEIXEIRA, A. M. R. F. Estudo de alguns polimorfos de carbonato de cálcio: obtenção e caracterização. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

FULGÊNCIO, E. B. G. A. et al. Estudo do Aproveitamento de Conchas de Mariscos Visando a Incorporação em Massa de Porcelanato. Cerâmica 64 (2018) 381-387.

HAGE JR. E., Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos, SP – 1998.

MAZZETTO S. E et al. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial, *Quim. Nova*, Vol. 32, p. 732-741, 2009.

MELO, P. M. A., Estudo da adesão do polipropileno com conchas de moluscos: efeito dos agentes dispersão e acoplamento. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2018.

MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Disponível em: <<http://www.cbeih.org/mev.html>>. Acesso em outubro de 2018.

MFI – Índice de Fluidez. Disponível em: < <https://pt.linkedin.com/pulse/mfi-%C3%ADndice-de-fluidez-daniela-prates>> Acesso em: Agosto de 2018.

MORAES S. R. P. et al. Avaliação de Polímeros Termoplásticos Recicláveis Como Materiais Componentes de telhas e tijolos. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.6, N.11; 2010 Pág. 1.

MOREIRA, L. F.B et al., Estudo da Interatividade entre Macromoléculas Asfáltênicas e Compostos Estabilizantes: LCC e Cardanol. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jul/Set – 98.

MURPHY J., Additives For Plastics Handbook, 2.a ed. Kidlington, Oxford, RU: Elsevier Advanced Technology, 2001.

NETO, G. C. O et al., Produção Mais Limpa: Estudo da Vantagem Ambiental e Econômica na Reciclagem de Polímeros. Redalyc.org, Junho 2015, VOL. 40 N°

NOGUEIRA C. L et al., Propriedades Térmicas de Matrizes Poliméricas de Poli(Propileno) e Copolímeros Para Utilização Em Compósitos. Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005.

PAOLI, M. A., Degradação e Estabilização de Polímeros. 2ª versão online (revisada). 2008.

QING-XINZHANG et, at., Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites with nonionic modifier. Elsevier, Polymer 45 (2004) 5985–5994.

RABELLO, M. S., Aditivção de Polímeros. São Paulo. Artliber Editora, 2000.

RICARDO V. B, et al. Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento estrutura propriedade no ensino de polímeros. *Polímeros*, vol. 23, n. 1, p. 91-96, 2013.

RODRIGUES L. K. O. et al., *Análise Físico-Química do Líquido da Castanha do Caju para uso como Biolubrificante*. VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Agosto 2012, São Luís – Maranhão.

SÁ M. L et al., *Bionanocompósitos De Phb/Carbonato de Cálcio: Avaliação da Biodegradação*. 22º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

SILVA, D. et al. *Caracterização Físico-Química e Microestrutural de Conchas de Moluscos Bivalves Provenientes De Cultivos Da Região Litorânea Da Ilha De Santa Catarina*. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 5, 1053-1058, 2010.

SILVA, S. R. J., *Produção sustentável na reciclagem mecânica de resíduos plásticos*. Revista Especialize On-line IPOG - Goiânia - 8ª Edição nº 009 Vol.01/2014 dezembro/2014.

SOUZA A. M. C., Demarquette N. R., *Comportamento Viscoelástico Linear e Morfologia de Blendas PP/HDPE*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 4, p. 201-212, 2001.

SPINACÉ M. A. S., PAOLI M. A., *A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros*. *Quim. Nova*, Vol. 28, N°. 1, 65-72, 2005.

VALLE, C. E. *Qualidade Ambiental: como ser competitivo protegendo o meio ambiente: (como se preparar para as Normas ISO 14000)*. São Paulo: Pioneira, 1995.

VENTURA, A. M. F.M., *Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas*. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, Vol. 21, n.º 3/4, 2009.

ZANIN M.; MANCINI D.S – Resíduos Plásticos e Reciclagem, Aspectos gerais e tecnologia, Editora Edufscar, São Carlos, 131p, 2009.